



SKRIPSI – TK141581

**KESETIMBANGAN CAIR-CAIR SISTEM QUATERNER
EUGENOL + β -CARYOPHYLLENE + 1-BUTANOL + H₂O
PADA TEMPERATUR 303.15 DAN 323.15 K**

**Oleh :
Winindyah Ayu Larasati
NRP 23 13 100 112**

**Hamzah Furqoni Zuhdi
NRP 23 13 100 142**

**Dosen Pembimbing
Prof. Dr. Ir. Kuswandi, DEA
NIP. 1958 06 12 1984 03 1003
Rizky Tetrisyanda, S.T., M.T.
NIP. 1991 01 10 2015 04 2002**

**DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2017**



FINAL PROJECT-TK 141581

**LIQUID-LIQUID EQUILIBRIA FOR QUATERNARY
SYSTEM EUGENOL + β -CARYOPHYLLENE + 1-
BUTANOL + H₂O AT TEMPERATURES OF 303.15 AND
323.15 K**

**Written By :
Winindyah Ayu Larasati
NRP 23 13 100 112**

**Hamzah Furqoni Zuhdi
NRP 23 13 100 142**

**Advisors :
Prof. Dr. Ir. Kuswandi, DEA
NIP. 1958 06 12 1984 03 1003
Rizky Tetrisyanda, S.T., M.T.
NIP. 1991 01 10 2015 04 2002**

**DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING
FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2017**

LEMBAR PENGESAHAN

"KESETIMBANGAN CAIR-CAIR SISTEM QUATERNER EUGENOL + β -CARYOPHYLLENE + 1-BUTANOL + H_2O PADA TEMPERATUR 303,15 DAN 323,15 K"

Diajukan untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Memperoleh Gelar
Sarjana Teknik pada Program Studi S-1 Departemen Teknik
Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh:

Winindyah Ayu Larasati NRP. 2313 100 112

Hamzah Furqoni Zuhdi NRP. 2313 100 142

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir:

1. Prof. Dr. Ir. Kuswandi, DEA (Pembimbing I)
2. Rizky Tetrisyanda, S.T., M.T. (Pembimbing II)
3. Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng. (Penguji I)
4. Dr. Ir. Sri Rachmania Juliastuti, M.Eng. (Penguji II)



KESETIMBANGAN CAIR-CAIR SISTEM QUATERNER EUGENOL + β - CARYOPHYLLENE + 1-BUTANOL + H₂O PADA TEMPERATUR 303.15 DAN 323.15 K

Nama : Winindyah Ayu Larasati (23 13 100 112)

Hamzah Furqoni Zuhdi (23 13 100 142)

Departemen : Teknik Kimia FTI-ITS

Pembimbing : Prof. Dr. Ir. Kuswandi, DEA

Rizky Tetrisyanda, S.T., M.T.

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan data kesetimbangan cair-cair sistem quaterner Eugenol + β -Caryophyllene + 1-Butanol + H₂O diukur pada temperatur 303,15 dan 323,15 K. Peralatan yang digunakan adalah *equilibrium cell* yang dilengkapi dengan jaket pemanas. Jaket pemanas dialiri air yang disirkulasikan melalui *waterbath* untuk menjaga suhu kesetimbangan. Data kesetimbangan diperoleh dengan mengaduk campupran komponen murni tersebut selama 4 jam dan kemudian didiamkan selama 20 jam agar kondisi kesetimbangan tercapai. Masing-masing sampel diambil secara terpisah untuk dianalisis komposisinya sebagai komposisi kesetimbangan menggunakan Shimadzu Gas Chromatography 2010 Plus. Penelitian diulagi untuk komposisi awal yang berbeda agar diperoleh *tie line* atau model kurva yang terdistribusi secara merata pada rentang komposisi kesetimbangan. Data kesetimbangan yang diperoleh dikorelasikan dengan model persamaan NRTL dan UNIQUAC untuk kemudian dibandingkan dengan hasil eksperimen. Kesesuaian model dalam mengkorelasikan

data didasarkan pada harga *root mean square deviation* (RMSD). Berdasarkan hasil penelitian, persamaan model UNIQUAC memberikan nilai RMSD yang lebih kecil dari persamaan NRTL. RMSD dari model UNIQUAC sebesar 0,855% sedangkan NRTL sebesar 1,425%; serta pelarut 1-Butanol dapat memisahkan Eugenol dengan β -Caryophyllene ditinjau dari selektivitas pelarut terhadap kedua komponen tersebut.

Kata kunci : 1-Butanol, Eugenol, β -Caryophyllene, Kesetimbangan cair-cair, NRTL, UNIQUAC

LIQUID-LIQUID EQUILIBRIA FOR QUATERNARY SYSTEM EUGENOL + β - CARYOPHYLLENE + 1-BUTANOL + H₂O AT TEMPERATURES OF 303,15 AND 323,15 K

Name : Winindyah Ayu Larasati (23 13 100 112)

Hamzah Furqoni Zuhdi (23 13 100 142)

Department : Chemical Engineering FTI-ITS

Advisors : Prof. Dr. Ir. Kuswandi, DEA

Rizky Tetrisyanda, S.T., M.T.

ABSTRACT

The liquid-liquid equilibrium (LLE) data of quaternary system of Eugenol + β -Caryophyllene + 1-Butanol + H₂O were measured at temperatures of 303.15 and 323.15 K. Equilibrium mixtures of Eugenol + β -Caryophyllene + 1-Butanol + H₂O were stirred intensely in water-jacketed thermostat equilibrium cell at certain constant temperatures. The system was stirred for 4 hours and settled at least 20 hours to ensure that the equilibrium has been reached. The sample mixtures were analyzed using a Gas Chromatograph to obtain the compositions of each components. All the measured data were correlated using NRTL and UNIQUAC models. The reliability of the models was tested by comparing the calculated equilibrium compositions with experimental data in terms of root mean square deviations (RMSD). Based on the average RMSD, the UNIQUAC model gave smaller RMSD value compared to the NRTL model. The RMSD value of UNIQUAC and NRTL model respectively were 0,855% and 1,425%; and 1-Butanol can separate Eugenol and β -Caryophyllene from

its mixture reviewed from its selectivity towards those two components.

Keywords : 1-Butanol, Eugenol, β -Caryophyllene,
Liquid-Liquid Equilibrium, NRTL,
UNIQUAC

KATA PENGANTAR

Segala puji dan syukur atas kehadiran Tuhan YME karena berkat Rahmat dan karunia-Nya yang telah memberi segala kemudahan dan kekuatan kepada penulis, sehingga penulis dapat menyelesaikan penyusunan skripsi ini yang berjudul "Keseimbangan Cair-Cair Sistem Quaterner Eugenol + β -Caryophyllene + 1-Butanol + H₂O pada Temperatur 303,15 - 323,15 K".

Keberhasilan penulisan Skripsi ini tidak lepas dari dorongan dan bimbingan dari berbagai pihak. Untuk itu dalam kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih yang setulus-tulusnya kepada :

1. Bapak Prof. Dr. Ir. Kuswandi, DEA. selaku Dosen Pembimbing I Laboratorium Termodinamika Teknik Kimia, Departemen Teknik Kimia FTI-ITS atas bimbingan, saran, dan motivasi yang diberikan.
2. Ibu Rizky Tetrisyanda, S.T., M.T. selaku Dosen Pembimbing II Laboratorium Termodinamika Teknik Kimia, Departemen Teknik Kimia FTI-ITS atas bimbingan, saran, dan motivasi yang diberikan.
3. Bapak Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng selaku Kepala Laboratorium Termodinamika Teknik Kimia, Departemen Teknik Kimia FTI-ITS, atas bimbingan, saran, dan motivasi yang diberikan.
4. Bapak Dr. Juwari, S.T., M.Eng., selaku Kepala Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
5. Ibu Dr. Lailatul Qadariyah, S.T., M.T. selaku Koordinator Program Studi S1 Departemen Teknik Kimia.
6. Orang Tua dan keluarga kami yang telah banyak memberikan dukungan baik moral maupun spiritual.
7. Bapak dan Ibu Dosen pengajar serta seluruh karyawan Departemen Teknik Kimia.

8. Teman-teman Laboratorium Termodinamika yang telah membantu dalam proses pembuatan tugas akhir ini.
9. Semua pihak yang telah membantu penyelesaian proposal skripsi ini yang tidak dapat disebutkan satu persatu.

Semoga segala kebaikan dan keikhlasan yang telah diberikan mendapat balasan dari Tuhan YME. Penulis mengharapkan saran dan kritik yang bersifat membangun demi kesempurnaan dan untuk penelitian di masa yang akan datang.

Akhirnya semoga tugas akhir ini dapat memberikan kontribusi yang bermanfaat bagi Penulis dan Pembaca khususnya.

Surabaya, 3 Juli 2017

Penyusun

DAFTAR ISI

ABSTRAK	i
ABSTRACT	ii
KATA PENGANTAR	iii
DAFTAR ISI	v
DAFTAR GAMBAR	vii
DAFTAR TABEL	ix
BAB I PENDAHULUAN	
I.1 Latar Belakang	1
I.2 Rumusan Masalah	7
I.3 Tujuan Penelitian.....	7
I.4 Manfaat Penelitian.....	7
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
II.1 Tinjauan Penelitian.....	9
II.2 Eugenol.....	10
II.3 β -Caryophyllene.....	11
II.4 1-Butanol	13
II.5 Kestimbangan Cair-Cair (LLE).....	14
II.6 Korelasi Koefisien Aktifitas Fase Cair.....	18
II.6.1 Model Persamaan NRTL (<i>Non Random Two Liquid</i>)	18
II.6.2 Model Persamaan UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical).....	19
II.7 Perhitungan Deviasi Hasil Eksperimen dan Prediksi	21
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	
III.1 Peralatan Eksperimen	23
III.2 Bahan Yang Digunakan	24
III.3 Ruang Lingkup Penelitian	24
III.4 Prosedur Eksperimen	25
III.4.1 Eksperimen	25
III.4.2 Analisa Komposisi	25
III.4.3 Korelasi Persamaan NRTL dan UNIQUAC	26
III.5 Algoritma Metodologi Penelitian	26
III.5.1 Algoritma Metodologi Penelitian.....	26

III.5.2 Algoritma Perhitungan Koefisien Aktivitas dan Fitting Parameter	27
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	
IV.1 Reliabilitas Data dan Validasi Alat.....	34
IV.2 Hasil Eksperimen.....	37
IV.3 Korelasi Parameter Biner	40
IV.4 Hasil Korelasi Komposisi Kestimbangan.....	45
IV.5 Kapabilitas 1-Butanol Sebagai Solvent.....	53
BAB V KESIMPULAN	59
DAFTAR PUSTAKA	61
DAFTAR NOTASI	67
APENDIKS	

DAFTAR GAMBAR

Gambar II.1	Struktur Eugenol.....	11
Gambar II.2	Struktur β -Caryophyllene.....	12
Gambar II.3	Struktur 1-Butanol	14
Gambar II.4	Kesetimbangan Fase	16
Gambar III.1	Peralatan Eksperimen.....	24
Gambar IV.1	Korelasi Bachman-Brown Sistem Quaterner Eugenol + β -Caryophyllene + 1-Butanol + H ₂ O pada Temperatur 303,15 dan 323,15 K.....	35
Gambar IV.2	Diagram Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Quaterner Eugenol (1) + β -Caryophyllene (2) + 1-Butanol (3) + H ₂ O (4) pada Suhu 303,15 K....	38
Gambar IV.3	Diagram Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Quaterner Eugenol (1) + β -Caryophyllene (2) + 1-Butanol (3) + H ₂ O (4) pada Suhu 323,15 K....	39
Gambar IV.4	Diagram Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Terner Eugenol (1) + β -Caryophyllene (1) + 1-Butanol (2) + H ₂ O (3) pada Suhu 303,15 K dengan Kalkulasi NRTL	48
Gambar IV.5	Diagram Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Terner Eugenol (1) + β -Caryophyllene (1) + 1-Butanol (2) + H ₂ O (3) pada Suhu 323,15 K dengan Kalkulasi NRTL	49
Gambar IV.6	Diagram Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Terner Eugenol (1) + β -Caryophyllene (1) + 1-Butanol (2) + H ₂ O (3) pada Suhu 303,15 K dengan Kalkulasi UNIQUAC.....	50
Gambar IV.7	Diagram Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Terner Eugenol (1) + β -Caryophyllene (1) + 1-Butanol (2) + H ₂ O (3) pada Suhu 323,15 K dengan Kalkulasi UNIQUAC.....	51

Gambar IV.8	Kurva Distribusi Eugenol pada Sistem Eugenol + β -Caryophyllene + 1-Butanol + H_2O pada Suhu 303,15 dan 323,15 K pada Fase Organik	54
Gambar IV.9	Kurva Distribusi β -Caryophyllene pada Sistem Eugenol + β -Caryophyllene + 1-Butanol + H_2O pada Suhu 303,15 dan 323,15 K pada Fase Organik	55
Gambar A.1	Kurva Kalibrasi <i>Single</i> β -Caryophyllene	71
Gambar A.2	Kurva Kalibrasi <i>Single</i> H_2O	71
Gambar A.3	Kurva Kalibrasi <i>Single</i> 1-Butanol.....	72
Gambar A.4	Kurva Kalibrasi <i>Single</i> Eugenol	72
Gambar B.1	<i>Chromatogram</i> Hasil Analisa <i>Gas Chromatography</i> Fase Organik pada Temperatur 303,15 K.....	115

DAFTAR TABEL

Tabel I.1	Standar Mutu Minyak Cengkeh.....	4
Tabel II.1	Properti Eugenol	11
Tabel II.2	Properti β -Caryophyllene	13
Tabel II.3	Properti 1-Butanol.....	14
Tabel IV.1	Bachman-Brown Parameter.....	35
Tabel IV.2	Data Keseimbangan Cair-Cair Eugenol (1) + β -Caryophyllene (2) + 1-Butanol (3) + H ₂ O (4) pada suhu 303,15 K dan 323,15 K.....	37
Tabel IV.3	Grup Kontribusi untuk Perhitungan Parameter Struktural r_i dan q_i β -Caryophyllene, Eugenol, 1-Butanol dan H ₂ O.....	42
Tabel IV.4	Parameter Struktural r_i dan q_i yang Digunakan pada Korelasi UNIQUAC	43
Tabel IV.5	Parameter Interaksi Biner Persamaan UNIQUAC dan NRTL Sistem Terner β -Caryophyllene (1) + 1-Butanol (2) + H ₂ O (3) pada Temperatur 303,15 dan 323,15 K	44
Tabel IV.6	%RMSD Sistem Quartener Eugenol (1) + β -Caryophyllene (2) + 1-Butanol (3) + H ₂ O (4) dengan Persamaan NRTL dan UNIQUAC Menggunakan Parameter Interaksi Biner pada Temperatur 303,15 dan 323,15 K.....	44
Tabel IV.7	Hasil Korelasi Keseimbangan Cair-Cair Sistem Quartener Eugenol(1) + β -Caryophyllene (2) + 1-Butanol (3) + H ₂ O (4) pada Temperatur 303,15, dan 323,15 K dengan Persamaan NRTL dan Parameter Suhu Masing-Masing.....	46
Tabel IV.8	Hasil Korelasi Keseimbangan Cair-Cair Sistem Quartener Eugenol (1) + β -Caryophyllene (2) + 1-Butanol (3) + H ₂ O (4) pada Temperatur 303,15, dan 323,15 K dengan Persamaan UNIQUAC dan Parameter Suhu Masing-Masing.....	47

Tabel IV.9	Selektivitas 1-Butanol terhadap Eugenol dan β -Caryophyllene pada Sistem Eugenol + β -Caryophyllene + 1-Butanol + H ₂ O pada Suhu 303,15 dan 323,15 K.....	57
Tabel A.1	Volume <i>Inject</i> dan Area β -Caryophyllene.....	71
Tabel A.2	Hasil Perhitungan Komposisi Sampel 3 Fase Organik Eugenol + β -Caryophyllene + 1-Butanol + H ₂ O pada Temperatur 323,15 K	73
Tabel B.1	Fitting Parameter dan Perhitungan Komposisi Untuk Sistem Eugenol (1) + β -Caryophyllene (2) + 1-Butanol (3) + H ₂ O (4) Menggunakan Model NRTL pada Temperatur 303,15 K.....	87
Tabel B.2	Perhitungan Komposisi Untuk Sistem Sistem Eugenol (1) + β -Caryophyllene (2) + 1-Butanol (3) + H ₂ O (4) Menggunakan Model NRTL pada Temperatur 303,15 K.....	90
Tabel B.3	Fitting Paarameter dan Perhitungan Komposisi Untuk Sistem Eugenol (1) + β -Caryophyllene (2) + 1-Butanol (3) + H ₂ O (4) Menggunakan Model NRTL pada Temperatur 323,15 K.....	94
Tabel B.4	Perhitungan Komposisi Untuk Sistem Sistem Eugenol (1) + β -Caryophyllene (2) + 1-Butanol (3) + H ₂ O (4) Menggunakan Model NRTL pada Temperatur 323,15 K.....	96
Tabel B.5	Fitting Parameter dan Perhitungan Komposisi Untuk Sistem Eugenol (1) + β -Caryophyllene (2) + 1-Butanol (3) + H ₂ O (4) Menggunakan Model UNIQUAC pada Temperatur 303,15 K.....	100
Tabel B.6	Perhitungan Komposisi Untuk Sistem Sistem Eugenol (1) + β -Caryophyllene (2) + 1-Butanol (3) + H ₂ O (4) Menggunakan Model UNIQUAC pada Temperatur 303,15 K.....	105
Tabel B.7	Fitting Paarameter dan Perhitungan Komposisi Untuk Sistem Eugenol (1) + β -Caryophyllene (2) +	

	1-Butanol (3) + H ₂ O (4) Menggunakan Model UNIQUAC pada Temperatur 323,15 K.....	109
Tabel B.8	Perhitungan Komposisi Untuk Sistem Sistem Eugenol (1) + β-Caryophyllene (2) + 1-Butanol (3) + H ₂ O (4) Menggunakan Model UNIQUAC pada Temperatur 323,15 K.....	112

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

BAB I

PENDAHULUAN

I.1. Latar Belakang

Indonesia merupakan negara tropis yang memiliki sumber daya alam hayati yang begitu melimpah dan beraneka ragam di samping negara Brazil dan Tanzania. Dari sekitar 40.000 jenis tumbuhan yang tumbuh di Indonesia, masih sangat sedikit dari sekian banyak tanaman di Indonesia yang diteliti sebagai penghasil minyak atsiri (Agusta, 2000). Minyak atsiri sendiri merupakan minyak yang mudah menguap dan banyak digunakan dalam industri sebagai pemberi aroma dan rasa. Sekitar tahun 2000, produk minyak atsiri mulai dikembangkan untuk memperoleh turunannya yang dapat digunakan sebagai feromon, aditif biodiesel, antioksidan, polimer, aromaterapi, penjerap logam, *sun screen block*, dan lain sebagainya.

Berdasarkan data statistik ekspor-impor dunia menunjukkan bahwa konsumsi minyak atsiri dan turunannya naik sekitar 10% dari tahun ke tahun. Kenaikan tersebut terutama didorong oleh perkembangan kebutuhan untuk industri *food flavouring*, industri kosmetik dan wewangian. Secara kimiawi, minyak atsiri tersusun dari campuran yang rumit berbagai senyawa dimana setiap senyawa biasanya membawa suatu aroma tertentu. Berdasarkan komposisi kandungan minyak atsiri, minyak ini dapat digolongkan dalam golongan senyawa organik terpena dan terpenoid yang bersifat larut dalam minyak.

Nilai jual dari minyak atsiri sangat ditentukan oleh kualitas minyak dan kadar komponen utamanya. Dari 70 jenis minyak atsiri yang selama ini diperdagangkan di pasar internasional, 40 jenis di antaranya dapat diproduksi di Indonesia (Lutony dan Rahmayati, 2000), namun produksi minyak atsiri di Indonesia hanya mencapai tahap menghasilkan minyak kasar (*crude oil*).

Cengkeh merupakan salah satu tumbuhan penghasil minyak atsiri yang banyak dibudidayakan di Indonesia, dimana produksi minyak cengkeh Indonesia pada tahun 2007 mencapai sekitar 2.500 ton dengan perkiraan pemakaian dunia sekitar 3.500 ton/tahun (Mulyadi, 2000). Minyak cengkeh dapat diperoleh dari berbagai bagian tanaman cengkeh, yaitu dari daun, bunga, maupun batang tanaman cengkeh. Kadar minyak di dalam bunga cengkeh berkisar 15-20%, pada daun terdapat 5-7%, dan pada batang tanaman cengkeh hanya mencapai 3% (Nurdjannah dan Bermawie, 2001).

Minyak cengkeh termasuk dalam golongan minyak atsiri fenol. Minyak ini diperoleh dari tanaman *Eugenia caryophyllata* atau *Syzygium caryophyllum* (family *Myrtaceae*) yang umumnya diperoleh dengan cara ekstraksi atau distilasi dari bunga, daun, ataupun batang tanaman cengkeh. Minyak cengkeh memiliki banyak zat yang dapat berperan sebagai zat antibiotik, anti virus, anti jamur, dan antiseptic. Oleh karena itu, minyak ini banya digunakan dalam industri farmasi, makanan dan rokok, perisa, dan kosmetik (Wenqiang *et al.*, 2007). Dalam perdagangan internasional, minyak cengkeh dibagi menjadi 3 bagian berdasarkan sumbernya, yaitu minyak daun cengkeh (*clove leaf oil*), minyak tangkai cengkeh (*clove stem oil*), dan minyak bunga cengkeh (*clove bud oil*).

Minyak cengkeh tersusun dari 23 komponen yang berbeda yang hingga saat ini telah diidentifikasi. Komponen-komponen tersebut meliputi campuran hidrokarbon seperti terpen, seskuiterpen, dan sebagainya; persenyawaan alcohol, ester, ether, keton, lactone, fenol, fenol ether, dan sebagainya; dan sejumlah kecil residu tidak menguap misalnya paraffin dan lilin. Senyawa eugenol merupakan komponen utama dalam minyak cengkeh (*Syzygium aromaticum*) dengan kandungan sebanyak 78-98% termasuk dalam golongan persenyawaan hidrokarbon beroksigen. Pada minyak yang dihasilkan dari daun cengkeh mengandung 82-88% eugenol, pada batang mencapai 90-95%, dan pada bunga cengkeh hanya mengandung 60-90% eugenol (Lawless, 1995).

Eugenol berwujud cairan tidak berwarna dengan aroma khas dan mempunyai rasa pedas. Aroma khas eugenol membuat eugenol banyak dimanfaatkan dalam industri *fragrance* dan *flavor* dan industri farmasi karena eugenol juga bersifat antiseptik (Ketaren, 1985). Persenyawaan hidrokarbon beroksigen (nonterpen) tersebut merupakan penyebab utama bau wangi dalam minyak atsiri, sedangkan terpen dan seskuiterpen mudah mengalami proses oksidasi dan resinifikasi di bawah pengaruh cahaya dan udara atau pada kondisi penyimpanan yang kurang baik sehingga merusak bau serta menurunkan kelarutan minyak dalam alkohol. Oleh karena itu, penghilangan terpen akan meningkatkan kualitas minyak atsiri. β -caryophyllene termasuk dalam salah satu senyawa golongan terpen dengan kandungan sebesar 10% di dalam minyak atsiri. (Ketaren, 1985).

Menurut standar USP (*United States Pharmacopeia*), Eugenol harus memiliki tingkat kemurnian lebih besar dari 98% untuk dapat diperjual-belikan di perdagangan internasional. Kadar kemurnian Eugenol menentukan harga jual minyak di pasar internasional. Minyak cengkeh dengan kadar eugenol kurang dari 90% diperdagangkan dengan harga US\$ 4,75/kg. Sedangkan menurut Nanjing Zelang Medical Technology Co., Ltd, minyak cengkeh dengan kadar Eugenol lebih dari 98% diperdagangkan dengan harga US\$ 30-45/kg. Spesifikasi mutu minyak cengkeh menurut SNI 06-2387-2006 dapat dilihat pada Tabel 1.1 :

Tabel I.1 Standar Mutu Minyak Cengkeh

Jenis Uji	Satuan	Persyaratan
Keadaan :		
- Warna	-	Kuning-coklat tua
- Bau	-	Khas minyak cengkeh
Bobot Jenis 20°C / 20°C	-	1,025-1,049
Indeks bias pada (ⁿ D ₂₀)	-	1,528-1,535
Kelarutan dalam etanol 70%	-	1:2 jernih
Eugenol Total	%, v/v	Minimum 78
Beta caryophyllene	%	Maksimum 17

(Sumber: SNI 06-2387-2006)

Untuk dapat memenuhi standar tersebut, maka perlu dilakukan proses pemisahan β -Caryophyllene dari minyak. Proses pemisahan tersebut dinamakan deterpenasi yaitu proses penghilangan seluruh atau sebagian senyawa hidrokarbon terpen yang bertujuan untuk menurunkan kepekatan terpen yang mempengaruhi *flavor* dan aroma, meningkatkan kelarutan dalam alkohol, menjaga kestabilan dan keharuman minyak tersebut (Heath, 1978).

Ekstraksi *liquid-liquid* telah berkembang menjadi cukup penting pada beberapa tahun terakhir ini akibat banyaknya kebutuhan produk *temperature-sensitive*, produk dengan kemurnian yang lebih tinggi, peralatan yang lebih efisien, dan ketersediaan pelarut dengan selektifitas yang tinggi. Diperlukan data kimia-fisik yang baik untuk pengembangan proses-proses ekstraksi cair-cair dan desain peralatan untuk proses-proses tersebut. Sebagai teknik pemisahan *liquid* sering kali ekstraksi cair-cair lebih dapat diterima dibandingkan dengan distilasi karena tidak melibatkan proses pemanasan. Pemisahan yang efisien dari komponen yang mengandung cincin (ether siklis dan alkohol siklis) dari larutan-larutan *aqueous* sangat penting di dalam industri kimia, dimana banyak pelarut telah dites untuk memperbaiki *recovery* (Kim *et al*, 2008).

Pada proses ekstraksi, pemilihan solvent harus mempertimbangkan sifat dan karakteristiknya seperti polar, non polar, volatilitas, dan toksinitas. Penggunaan pelarut dalam ekstraksi dapat menggunakan n-Hexane dan Kloroform dalam industri namun dalam hal ini industri kedepan akan menggunakan produk seperti alkohol dan H₂O sebagai solvent khususnya industri makanan, kosmetik, farmasi dan parfum karena zat ini larut dalam satu larutan namun tidak larut dalam zat lainnya dan memiliki kelarutan yang besar terhadap suatu zat (Chafer *et al.*, 2004). Penggunaan alkohol sebagai pelarut untuk ekstraksi memiliki beberapa keunggulan, diantaranya (1) alkohol memiliki kelarutan yang tinggi dalam H₂O; (2) tidak beracun; (3) meningkatkan aroma pada campuran; (4) reaksi oksidasi direduksi dengan adanya alkohol; (5) pelarut alkohol encer bersifat selektif yaitu dapat melarutkan eugenol, tetapi tidak dapat melarutkan terpena (Chafer *et al.*, 2005). Sebagai salah satu jenis alkohol, metanol dapat digunakan sebagai pelarut, namun ternyata metanol bersifat beracun dan juga korosif yang dapat merusak kolom ekstraksi. Setelah itu dikembangkan beberapa penelitian tentang etanol sebagai pelarut, tetapi tidak jarang bahan ini lebih digunakan sebagai minuman. Penyebabnya, harga jual etanol sebagai minuman lebih tinggi dibandingkan harga jual etanol sebagai pelarut. Sedangkan 2-Propanol dapat berfungsi sebagai *rubbing alcohol* yang umumnya digunakan sebagai antiseptik sehingga harga jual 2-propanol menjadi lebih tinggi. Oleh karena itu, penelitian dilanjutkan untuk menemukan jenis alkohol lain yang lebih menguntungkan untuk digunakan sebagai pelarut, yaitu 1-Butanol dimana alkohol 1-Butanol memiliki sifat kelarutan dalam H₂O yang signifikan pada batasan tertentu. Selain itu juga menguap secara cepat dan relatif tidak beracun sehingga baik digunakan sebagai pelarut khususnya untuk melarutkan minyak (*PubChem Compound USA*).

Data kualitatif tentang kesetimbangan fase dari campuran fluida merupakan hal yang sangat diperlukan dalam berbagai macam proses pemisahan dalam suatu industri. Campuran fluida,

baik biner maupun multikomponen, sering kali dipisahkan menjadi komponen parsialnya melalui proses distilasi, absorpsi, maupun ekstraksi. Penentuan data-data tersebut dapat diperoleh melalui eksperimen pada campuran fluida tertentu pada kondisi operasi yang dikehendaki. Namun hingga saat ini ketersediaan data kualitatif tersebut belum memadai, baik untuk jenis sistem fluidanya maupun rentang kondisi operasinya.

Hingga saat ini, ketersediaan data kesetimbangan masih terbatas, baik untuk jenis sistem fluidanya maupun rentang kondisi operasinya. Untuk mengatasi keterbatasan yang ada, maka dilakukan upaya memperoleh data secara eksperimental dengan mengkorelasikan persamaan UNIQUAC dan NRTL sehingga diperoleh data-data kesetimbangan. Dengan adanya data kesetimbangan ini maka diharapkan dapat menjadi dasar perancangan alat ekstraksi sehingga di kemudian hari Indonesia dapat menciptakan teknologi yang berdaya saing tinggi untuk mengolah minyak atsiri, khususnya minyak cengkeh menjadi senyawa turunannya untuk memenuhi kebutuhan industri dalam negeri dan serta menjadi pengambil keputusan dalam perdagangan minyak cengkeh internasional bersama sumber daya alamnya yang melimpah.

Berdasarkan hasil studi literatur, telah banyak penelitian yang menyajikan data-data kesetimbangan dari minyak atsiri, antara lain sistem terner Limonene + Etanol + Air (Chafer *et al.*, 2004), Linalool + Etanol + Air (Chafer *et al.*, 2005), Air + Terpene + 1-Propanol atau 1-Butanol (Li dan Tamura, 2008), β -Caryophyllene + Etanol + Air (Kuswandi *et al.*, 2009), Eugenol + Etanol + Air (Kuswandi dan Naryono, 2011), Eugenol + Isopropanol + Air (Ardyani dan Pramudita, 2012), Air + 1-Butanol + Metilmetakrilat atau butilmetakrilat atau isobutilmetakrilat (Chen dan Lin, 2007), Eugenol + 1-Propanol + Air (Veronika dan Sholeh, 2014), β -Caryophyllene + 1-Butanol + H₂O dan Eugenol + 1-Butanol + H₂O (Pranata dan Chandra, 2016), serta β -Caryophyllene + 1-Propanol + H₂O

(Mahardhikawati dan Pratiwi, 2015). Namun, belum ada penelitian mengenai kesetimbangan sistem kuaterner Eugenol + β -caryophyllene + 1-Butanol + H_2O . Data kesetimbangan sistem ini diperlukan untuk mengetahui distribusi komposisi Eugenol + β -caryophyllene + 1-Butanol yang dapat digunakan sebagai data pendukung proses ekstraksi Eugenol dari minyak atsiri. Peran H_2O pada penelitian ini adalah sebagai campuran solvent (1-Butanol - H_2O), dimana didapatkan komposisi 1-Butanol - H_2O yang cocok untuk ekstraksi β -Caryophyllene dari minyak cengkeh.

I.2. Rumusan Masalah

Penelitian kesetimbangan cair-cair sistem multikomponen sudah banyak dilakukan. Namun belum ada data yang menyediakan kesetimbangan cair-cair sistem kuaterner Eugenol + β -Caryophyllene + 1-Butanol + H_2O . Dalam penelitian ini dilakukan eksperimen untuk mendapatkan data kesetimbangan sistem kuaterner pada temperatur 303,15 – 323,15 K dan dikorelasikan dengan model NRTL dan UNIQUAC.

I.3. Tujuan Penelitian

Adapun penelitian ini bertujuan untuk :

1. Memperoleh data kesetimbangan cair-cair (LLE) dari eksperimen untuk sistem kuaterner Eugenol + β -Caryophyllene + 1-Butanol + H_2O pada temperatur 303,15 dan 323,15 K.
2. Mengkorelasikan data yang diperoleh dengan model persamaan NRTL dan UNIQUAC.

I.4. Manfaat Penelitian

Hasil penelitian berupa data kesetimbangan cair-cair sistem kuaterner Eugenol + β -Caryophyllene + 1-Butanol + H_2O ini dapat digunakan untuk mengembangkan proses ekstraksi eugenol dari minyak atsiri (campuran eugenol dan β -

Caryophyllene) sebagai acuan pada perancangan kolom ekstraksi minyak atsiri pada dunia industri.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

II.1. Tinjauan Penelitian

Berikut ini merupakan beberapa penelitian yang pernah dilakukan dengan tema kesetimbangan cair-cair, diantaranya yaitu :

1. Chafer, et al. (2004) melakukan eksperimen untuk memprediksi komposisi kesetimbangan cair-cair sistem terner limonene+etanol+air dan citral+etanol+air pada rentang temperatur 293,15 K – 323,15 K pada tekanan atmosferik.
2. Chafer, et al. (2005) melakukan eksperimen untuk memprediksi komposisi kesetimbangan cair-cair sistem terner linalool+etanol+air pada rentang temperatur 293,15 K – 323,15 K pada tekanan atmosferik.
3. Chen dan Lin (2007) melakukan eksperimen untuk memprediksi kesetimbangan cair-cair untuk air + 1-butanol + methyl methacrylate atau butyl methacrylate atau isobutyl methacrylate pada temperatur 288,15 dan 318,15 K. Persamaan koefisien aktivitas yang digunakan yaitu model UNIQUAC dan NRTL.
4. Li dan Tamura (2008) melakukan eksperimen kesetimbangan liquid-liquid untuk air + terpene + 1-propanol atau 1-butanol pada temperatur 298,15 K.
5. Kuswandi, et al. (2009) melakukan eksperimen untuk memprediksi kesetimbangan cair-cair untuk β -caryophyllene + ethanol + air pada rentang temperatur antara 303-323 K. Parameter kesetimbangan yang digunakan yaitu persamaan UNIQUAC dan NRTL.
6. Kuswandi dan Naryono (2011) melakukan eksperimen untuk memprediksikan komposisi kesetimbangan sistem eugenol + etanol + air pada rentang temperatur 303.15 – 323.15 K.

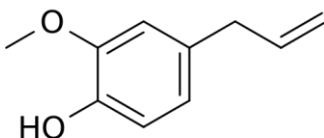
7. Winkelman, et al. (2009) melakukan eksperimen untuk memprediksi kesetimbangan cair-cair biner, terner dan quartener dalam campuran 1-butanol, asam oleat, air dan n-heptan.
8. Mahardhikawati dan Pratiwi (2015) melakukan eksperimen untuk memprediksi kesetimbangan cair-cair terner dalam campuran β -Caryophyllene + 1-Propanol + H₂O pada temperatur 303,15; 313,15; dan 323,15 K.
9. Pranata dan Chandra (2016) melakukan eksperimen untuk memprediksi kesetimbangan cair-cair terner dalam campuran β -Caryophyllene + 1-Butanol + H₂O dan Eugenol + 1-Butanol + H₂O pada temperature 303,15 dan 323,15 K.

II.2. Eugenol

Eugenol merupakan senyawa fenil propanoid yang memiliki warna kuning pucat, bau dan aroma yang khas, serta rasa yang pedas. Bila berkontak dengan kulit, Eugenol terasa hangat seperti balsem atau minyak pijat. Eugenol terdapat pada minyak esensial tertentu terutama dari minyak cengkeh, minyak kayu manis, buah pala, dan daun teluk. Eugenol merupakan salah satu bahan vital untuk rokok kretek di Indonesia. Selain itu, Eugenol banyak digunakan dalam minyak wangi, penyedap, dan obat antiseptik serta anastesi lokal. Kombinasi antara seng oksida dan Eugenol memiliki kegunaan sebagai penambal gigi berlubang. Eugenol sangat sedikit terlarut dalam air dan terlarut dalam pelarut organik. Eugenol sukar larut dalam air, tetapi sangat larut dalam pelarut organik, seperti alkohol, eter, dan kloroform (Nagar, 2000).

Menurut National Library of Medicine, overdosis Eugenol akibat tertelan dalam jumlah yang banyak dapat menyebabkan keracunan. Beberapa gejala yang terjadi antara lain nafas cepat dan terengah-engah, batuk berdarah, keluarnya darah pada urin, mulut dan tenggorokan terasa terbakar, sakit perut, mual, detak jantung cepat, pusing, serangan jantung, hingga koma.

Properti Eugenol antara lain specific gravity sebesar 1,06 pada suhu kamar yang lebih berat daripada air dan titik didih pada 253.2 °C. Eugenol memiliki usia penggunaan yaitu 2 tahun sebelum terdegradasi, sehingga sangat disarankan untuk disimpan dalam ruang yang dingin, kering, dan gelap. Properti Eugenol secara detail dapat dilihat pada Tabel II.1 (www.sciencelab.com).



Gambar II.1 Struktur Eugenol

Tabel II.1 Properti Eugenol

Berat Molekul	164.2 gr/mol
Rumus Kimia	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)\text{OH}$
Nama Lain	2-methoxy-4-(2propenyl)phenol
Warna	Tidak berwarna hingga kuning pucat dan cenderung lebih gelap ketika berkontak dengan udara
Titik Didih	253.2 °C
Densitas	1.06 gr/ml
Flash Point	140°C

Sumber : PT. Indesso Aroma

II.3. β -Caryophyllene

β -Caryophyllene ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}$) atau biasa disebut fengan kariofilena merupakan senyawa seskueterpena alami dan unsur dari minyak atsiri terutama minyak daun cengkeh, minyak dari batang dan bunga *Syzygium aromaticum* (cengkeh) yang merupakan bunga khas dari pulau Maluku (Ghelardini, 2001). Cengkeh biasa digunakan sebagai rempah dan di hasilkan di Indonesia, India, Madagaskar, Zanzibar, Pakistan, dan Srilanka. Senyawa seskueterpena terbanyak terdapat dalam minyak daun

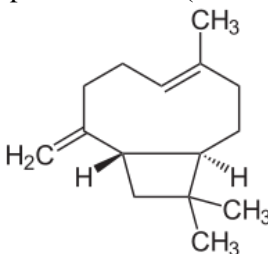
cengkeh dengan kadar mencapai 10%. β -Caryophyllene ini merupakan zat kimia yang volatil, memiliki warna bening hingga kekuningan, memiliki rasa pedas dan aroma khas.

β -Caryophyllene banyak ditemukan sebagai campuran pada isocaryophyllene dan α -humulene (α -caryophyllene), sebuah isomer cincin terbuka. β -Caryophyllene didapatkan dari banyak sumber dan dengan komposisi sebagai berikut : pada marijuana dan tanaman ganja 3,8 – 37,5% (Gertsch *et al.*, 2008), jantan hitam 7.8 % (Singh *et al.*, 2006), cengkeh 1,7 % - 19,5 % (Ghelardini *et al.*, 2001), bunga kenanga 3.1 % - 10,7 %, oregano 4.9% - 15.7% (Calvo *et al.*, 2009), Lavender 4,62 % (Prashar *et al.*, 2004), rosemary 0.1 – 8.3% (Jamshidi *et al.*, 2009).

Pada umumnya β -Caryophyllene dapat digunakan sebagai obat karena memiliki zat anti inflamasi dan efek anestasi lokal (Martin *et al.*, 1993; Tambe *et al.*, 1996) dan potensi anti kanker (Kubo *et al.*, 1996).

β -Caryophyllene atau senyawa turunannya dapat digunakan sebagai pemikat kumbang jantan (*Collops vittatus*), bahan kosmetik, bahan dasar membuat antibiotik, anti karsinogenik, anti bakteri karies gigi, anti jerawat, insektisida biologi, dan penghambat tumbuhnya tanaman patogen (*Botrytis cinerea*) (Nagar, 2000).

Identifikasi bahaya dari β -Caryophyllene adalah dapat menyebabkan iritasi pada kulit, berbahaya, menyebabkan kerusakan paru-paru apabila tertelan (MSDS β -Caryophyllene).



Gambar II.2 Struktur Bangun β -Caryophyllene

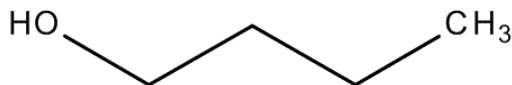
Tabel II.2 Properti β -Caryophyllene

Formula	$C_{15}H_{24}$
Berat Molekul	204.36 g/mol
Berat Jenis	0.9052 g/ml
Titik Didih	268 °C
Bentuk	Cair
Warna	Tidak Berwarna hingga kuning pucat
Flash Point	114 °C

Sumber : PT. Indesso Aroma

II.4. 1-Butanol

Butanol biasa disebut sebagai 1-Butanol (n-Butanol) diketahui sebagai alkohol primer (alkohol dengan gugus hidroksil (-OH) terikat pada atom karbon primer) dengan struktur 4-karbon dan rumus kimia $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$. Butanol memiliki lebih dari dua atom karbon dan memiliki kelarutan yang signifikan dalam air. n-Butanol didapat secara alami sebagai produk minor dari fermentasi gula dan karbohidrat lainnya, dan hadir dalam banyak produk makanan dan minuman. Bahan ini juga merupakan penyedap buatan yang diizinkan di Amerika Serikat, untuk digunakan dalam proses pembuatan mentega, krim, buah, rum, wiski, es krim dan es, permen, dll. 1-Butanol ini juga digunakan dalam berbagai produk konsumen. 1-Butanol juga digunakan sebagai bahan dalam parfum dan sebagai pelarut untuk ekstraksi minyak esensial. 1-Butanol juga digunakan sebagai ekstrak dalam pembuatan antibiotik, hormon, vitamin, pelarut untuk cat, pelapis, resin alami, resin sintesis, pewarna, dan alkaloid. n-Butanol juga banyak digunakan sebagai *swelling agent* pada tekstil, sebagai komponen cairan rem hidrolik, dan minyak pelumas.



Gambar II.3 Struktur Bangun 1-Butanol

Tabel II.3 Properti 1-Butanol

Berat molekul	74,12 gr/gmol
Rumus molekul	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH
Nama lain	n-Butanol, Butyl alcohol, Butalcohol, Butylic alcohol, n-Butyl alcohol, Butyric alcohol
Titik leleh	-89,8 °C
Titik didih	117,7 °C
Density	0,81 g/cm ³
Tekanan Uap	6 mmHg (20 °C)
Flash Point	35 °C
Autoignition temperature	343 °C
Solubilitas pada air	<i>Miscible</i>

Sumber : *PubChem Compound USA*

1-Butanol berbahaya bagi tubuh manusia dalam beragam kondisi kontaminasi pada umumnya, Butanol sangat mengiritasi mata; kontak berulang dengan kulit juga bisa menyebabkan iritasi. Iritasi juga bias terjadi pada jalur pernapasan bilamana terpapar pada konsentrasi yang sangat tinggi (> 2400 ppm). Butanol tidak beracun (*low toxicity*) namun mudah terbakar karena memiliki *flash point* yang rendah 35 °C. (MSDS 1-Butanol).

II.5. Kestimbangan Cair-Cair (*Liquid-Liquid Equilibrium*)

Beberapa larutan memiliki sifat terlarut sebagian dan beberapa lainnya tidak saling larut. Fenomena larutan yang terlarut sebagian diamati tidak hanya pada sistem campuran biner,

namun juga pada campuran terner atau lebih. Fenomena ini juga disebut sebagai pemisahan fase. Kriteria thermodynamika yang mengindikasikan pemisahan fase dipahami dengan baik terbatas pada sistem biner saja. Analisis kestabilan pada sistem biner menjelaskan bahwa pemisahan fase terjadi ketika :

$$\left(\frac{\partial^2 G^E}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} + RT \left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right) < 0 \quad (2.1)$$

dimana G^E adalah *molar excess Gibbs energy* dari campuran biner. Untuk mengilustrasikan persamaan (2.1), didefinisikan

$$G^E = Ax_1x_2 \quad (2.2)$$

dimana A adalah karakteristik koefisien empirical dari campuran biner. Dengan mensubstitusi persamaan (2.2) ke persamaan (2.1), maka pemisahan fase dapat dikatakan terjadi ketika

$$A > 2RT \quad (2.3)$$

Dalam kata lain, jika $A < 2RT$, maka komponen 1 dan 2 larut dengan sempurna; sehingga hanya ada satu fase liquid. Namun, jika $A > 2RT$, terdapat dua fase liquid yang terbentuk, karena komponen 1 dan 2 hanya larut sebagian (Poling *et al*, 2001).

Proses pemisahan yang digunakan dalam suatu industri seperti ekstraksi, absorpsi, dan distilasi, merupakan proses kontak dua fase. Ketika kedua fase tersebut tidak berada dalam kesetimbangan, maka akan terjadi transfer massa antar fase. Pada proses transfer massa, laju perpindahan masing-masing komponen tergantung pada *driving force*, dalam hal ini adalah besarnya penyimpangan sistem dari suatu kesetimbangan. Untuk menghitung laju transfer massa diperlukan data kesetimbangan dari sistem tersebut. Kesetimbangan merupakan kondisi statis dimana secara makroskopis tidak ada perubahan *property* sistem terhadap waktu. Kesetimbangan termodinamika merupakan terdistribusinya komponen dalam semua fase pada harga potensial kimia (μ) tertentu sehingga terjadi kesamaan potensial kimia masing-masing komponen dalam semua fase yang berada dalam kesetimbangan. Untuk sistem yang membentuk dua fase,

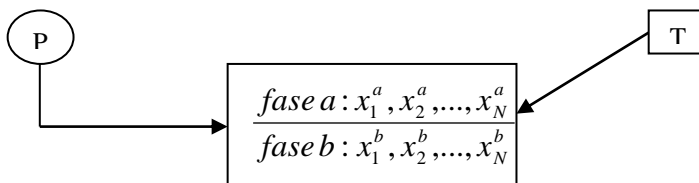
misalkan fase a dan fase b, maka harus memenuhi 3 kriteria kesetimbangan termodinamika, yaitu :

$$1. \text{ Kriteria I} \quad : T^a = T^b \quad (2.4)$$

$$2. \text{ Kriteria II} \quad : P^a = P^b \quad (2.5)$$

$$3. \text{ Kriteria III} \quad : \mu_i^a = \mu_i^b \quad (2.6)$$

Pada Gambar II.4, digambarkan suatu sistem tertutup yang terdiri dari 2 fase dimana tiap fase merupakan sistem terbuka satu sama lain sehingga proses perpindahan massa antar fase dapat terjadi secara bebas.



Gambar II.4 Kesetimbangan Fase

Namun, tidak semua sistem memiliki potensial kimia yang sama pada temperatur dan tekanan tertentu pada kondisi kesetimbangan yang sebenarnya. Kriteria III atau yang disebut juga dengan kriteria isoaktivasi, hanya merupakan syarat perlu (*necessary condition*) dan bukan syarat cukup (*sufficient condition*) bagi kesetimbangan mengingat bahwa kesamaan potensial kimia tidak selalu terjadi pada kondisi kesetimbangan. Kondisi kesetimbangan yang sebenarnya terjadi jika dan hanya jika energy Gibbs pencampuran (*Gibbs energy of mixing*), $\Delta_m G$ atau ΔG memiliki nilai minimum.

Kriteria potensial kimia dapat dituliskan dalam bentuk fugasitas maupun aktivitas, dimana aktivitas fase cair di fase a (disebut fase ekstrak) sama dengan aktivitas fase cair di fase b (disebut fase rafinat).

$$\hat{f}_i^a = \hat{f}_i^b \quad (2.7)$$

$$(\gamma_i x_i)^a = (\gamma_i x_i)^b \quad (2.8)$$

Dimana i merupakan komponen spesifik dari campuran.

Perhitungan kesetimbangan fase pada dasarnya bertujuan untuk menentukan komposisi setiap komponen dalam fase-fase kesetimbangan. Seperti yang telah dinyatakan di atas, pada kondisi kesetimbangan harga ΔG sistem mencapai minimum. Dalam perhitungan, kondisi ΔG lebih mudah dinyatakan dalam bentuk tak berdimensi, $(\Delta G/RT)$, karena dapat dihubungkan langsung dengan besaran tak berdimensi energi Gibbs eksese, (G^E/RT) , menurut hubungan :

$$\left(\frac{\Delta G}{RT} \right) = \left(\frac{G^E}{RT} \right) + \sum x_i \ln x_i \quad (2.9)$$

Suku $(\Delta G/RT)$ memiliki hubungan secara langsung dengan temperatur, komposisi, dan koefisien aktivitas, Ekspresi yang menghubungkan $(\Delta G/RT)$ dengan komposisi kesetimbangan khususnya LLE dapat dirumuskan dalam berbagai model persamaan antara lain NRTL dan UNIQUAC, yang masing-masing memiliki parameter sendiri. Kedua model persamaan tersebut dapat diaplikasikan untuk sistem biner, terner, atau yang lebih tinggi.

$$(\gamma_1 x_1)^a = (\gamma_1 x_1)^b \quad (2.10-a)$$

$$(\gamma_2 x_2)^a = (\gamma_2 x_2)^b \quad (2.10-b)$$

$$(\gamma_3 x_3)^a = (\gamma_3 x_3)^b \quad (2.10-c)$$

$$(\gamma_4 x_4)^a = (\gamma_4 x_4)^b \quad (2.10-d)$$

Kesetimbangan cair-cair (LLE) jauh lebih peka terhadap perubahan kecil koefisien aktivitas daripada kesetimbangan uap cair (VLE), karena pada kesetimbangan cair-cair koefisien aktivitas dominan Ketidaktelitian kecil pada koefisien aktivitas akan menimbulkan kesalahan yang besar.

Pengaruh perubahan temperatur dalam rentang kecil pada LLE dapat diabaikan. Sedangkan pada VLE, pengaruh temperatur sangat besar. Faktor tekanan memiliki pengaruh yang sangat kecil pada LLE dalam kondisi moderat (Poling *et al.*, 2001).

II.6. Korelasi Koefisien Aktivitas Fase Cair

II.6.1. Persamaan NRTL (*Non Random Two Liquid*)

Persamaan NRTL dengan 3 parameter dikemukakan oleh Renon dan Prausnitz (1968). Persamaan ini diturunkan berdasarkan konsep *local composition* yang dipelopori oleh Wilson. Persamaan NRTL ini dapat digunakan untuk sistem yang larut sempurna. Persamaan ini dapat dipakai secara luas dalam VLE, LLE, dan VLE untuk berbagai jenis zat, misalnya campuran hidrokarbon jenuh dan spesies polar, campuran senyawa non polar, campuran spesies non-polar dan polar, campuran air dan spesies polar, dan campuran alkohol dengan campuran spesies non-polar. Untuk sistem non-ideal yang moderat (penyimpangannya sedang), persamaan ini tidak lebih baik dari persamaan Van Laar dan persamaan Margules, Tetapi untuk campuran non-ideal atau untuk larutan yang larut sebagian, persamaan ini dapat diwakili dengan data eksperimen secara cukup baik. Persamaan tersebut dinyatakan untuk sistem multikomponen sebagai berikut :

$$\left(\frac{G^E}{RT} \right) = \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} ; i,j,k=1,2,3,\dots,N \quad (2.11)$$

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad \text{dimana } g_{ii} = g_{jj} = g_{kk} = 0 \quad (2.12)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (2.13)$$

$$g_{ji} = g_{ij} \quad (2.14)$$

$$\alpha_{ji} = \alpha_{ij} \quad (2.15)$$

Koefisien aktivitas untuk sembarang komponen i dinyatakan sebagai berikut :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^n G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^n G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^n x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_{k=1}^n G_{kj} x_k} \right) \quad (2.16)$$

Keuntungan menggunakan persamaan NRTL ialah :

- Dapat mepresentasikan sistem VLE, LLE, dan VLLE dengan baik
- Memiliki keandalan yang lebih konsisten daripada Van Laar dan Margules
- Dapat digunakan untuk sistem dengan komponen yang *partially miscible*

Sedangkan kelemahan dari model NRTL ialah :

- Model NRTL membutuhkan tiga parameter yang disesuaikan
- Kurang baik digunakan untuk sistem dengan senyawa elektrolit
- Membutuhkan data eksperimen untuk menghitung parameter biner

II.6.2. Persamaan UNIQUAC (*Univesal Quasi-Chemical*)

Persamaan UNIQUAC dikemukakan oleh Abrams dan Prausnitz (1975). Persamaan ini pada dasarnya merupakan kelanjutan dari teori quasi-chemical dari Guggenheim untuk campuran non-random yang diaplikasikan untuk larutan yang mengandung molekul-molekul yang memiliki ukuran yang berbeda. Persamaan ini juga dapat digunakan untuk sistem cair yang larut sempurna maupun larut sebagian. Persamaan UNIQUAC dapat diaplikasikan untuk campuran liquid non elektrolit yang mengandung fluida polar atau non-polar seperti hidrokarbon, alkohol, nitril, keton, aldehid, asam organik dan air termasuk campuran larut sebagian.

Persamaan tersebut terdiri dari dua bagian yaitu bagian kombinatorial atau efek entropi yang terdiri dari parameter komponen murni saja untuk menghitung perbedaan bentuk dan ukuran molekul, serta bagian residual atau efek entalpi yang menggabungkan dua parameter biner tiap pasang molekul untuk menghitung interaksi molekul.

$$g = g^c + g^R \quad (2.17)$$

Untuk sistem multikomponen :

$$g^c = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad (2.18)$$

Ditetapkan $z = 0$

$$g^R = - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \quad i, j, k = 1, 2, 3, \dots, n \quad (2.19)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (2.20)$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (2.21)$$

$$\tau_{ji} = \exp \left(- \frac{(u_{ji} - u_{ii})}{RT} \right) \quad (2.22)$$

Dimana $u_{ii} = u_{jj} = u_{kk} = 0$

$$u_{ji} = u_{ij} \quad (2.23)$$

Koefisien aktivitas untuk sembarang komponen i dinyatakan sebagai berikut :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^R \quad (2.24)$$

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (2.25)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (2.26)$$

$$\tau_{ij} = \exp \left(- \frac{u_{ij} - u_{ii}}{RT} \right) \quad (2.27)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (2.28)$$

Ditetapkan $z = 10$

Model UNIQUAC dapat diterapkan untuk memprediksi kesetimbangan uap-cair sistem multi komponen dengan

parameter energi interaksi sistem biner. Keuntungan menggunakan persamaan UNIQUAC adalah :

- UNIQUAC hanya membutuhkan dua parameter yang disesuaikan
- Mempunyai ketergantungan yang lebih kecil terhadap suhu.
- Dalam perhitungan koefisien aktivitas, UNIQUAC turut memperhitungkan pengaruh bentuk dan ukuran molekul
- Memiliki keandalan yang lebih konsisten daripada Van Laar dan Margules
- Dapat digunakan untuk sistem dengan komponen yang *partial miscible*
- Dapat diterapkan pada larutan dengan molekul-molekul yang besar atau kecil sebab variabel konsentrasi primer merupakan fraksi permukaan dan bukan fraksi mol (Wibawa, 2012).

Sedangkan kelemahan dari model UNIQUAC ialah :

- Membutuhkan data R (volume molekul) dan data Q (surface area).
- Kurang baik digunakan untuk sistem dengan senyawa elektrolit
- Membutuhkan data eksperimen untuk menghitung parameter biner

II.7. Perhitungan Deviasi Hasil Eksperimen dan Korelasi

Untuk mengetahui deviasi antara hasil eksperimen dengan hasil korelasi digunakan metode *Root Mean Square Deviation* (RMSD). Perhitungan %RMSD menggunakan persamaan berdasarkan Harvianto *et al*, 2015.

$$\% RMSD = 100\% \times \sqrt{\frac{OF}{8n}} \quad (2.28)$$

$$OF = \sum_k^n \sum_j \sum_j (x_{ijk}^{\text{exp}} - x_{ijk}^{\text{cal}})^2 \quad (2.29)$$

$$\% RMSD = 100\% \times \sqrt{\frac{\sum_k^n \sum_j \sum_i (x_{ijk}^{\text{exp}} - x_{ijk}^{\text{cal}})^2}{8n}} \quad (2.30)$$

Keterangan :

OF = *objective function*

k = tie line = 1, 2, 3, ... ,n

n = jumlah data

i = komponen

j = fase (ekstrak atau rafinat)

Berdasarkan persamaan di atas maka akan didapatkan %RMSD berdasarkan model paramater NRTL dan UNIQUAC.

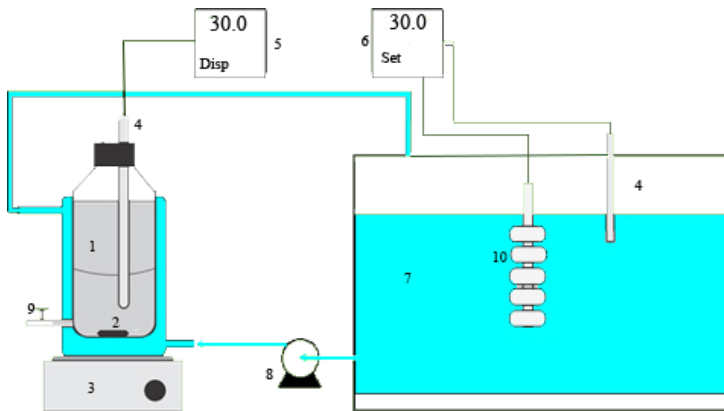
BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

Secara garis besar penelitian ini dilakukan dengan cara melakukan eksperimen untuk mendapatkan sampel kesetimbangan cair-cair di fase organik dan fase aqueous. Selanjutnya sampel-sampel fase organik dan fase aqueous hasil eksperimen tersebut dianalisa dengan menggunakan *Gas Chromatography* (GC) untuk mengetahui komposisi kesetimbangan fase. Langkah selanjutnya adalah memprediksi kesetimbangan berdasarkan korelasi persamaan NRTL dan UNIQUAC.

III.1. Peralatan Eksperimen

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini mengacu pada peralatan Bilgin yang sudah dimodifikasi (Kuswandi dan Naryono, 2011). Percobaan ini menggunakan *equilibrium cell* yang dilengkapi dengan jaket pemanas untuk menjaga suhu agar tetap konstan serta *magnetic stirrer* untuk mengaduk larutan dengan sempurna. Gambar III.1 berikut ini menunjukkan skema dimana *equilibrium cell* yang terangkai dengan *chiller* (*waterbath*) tipe PolyScience 9106A12E yang dilengkapi dengan *controller* dan *thermocouple* dengan tingkat akurasi $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Untuk analisa, digunakan peralatan neraca analitik OHAUS tipe AP210, *microliter syringe* Shimadzu, dan Shimadzu GC 2010 Plus dengan TCD Detector.



Keterangan Gambar :

- | | |
|-------------------------------|--------------------------|
| 1. <i>Equilibrium Cell</i> | 6. <i>PID Controller</i> |
| 2. <i>Stirrer</i> | 7. <i>Waterbath</i> |
| 3. <i>Magnetic Stirrer</i> | 8. <i>Pompa</i> |
| 4. <i>Thermocouple</i> | 9. <i>Sampling Port</i> |
| 5. <i>Temperature Display</i> | 10. <i>Heater</i> |

Gambar III.1 Peralatan Eksperimen

III.2. Bahan Yang Digunakan

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah :

1. Eugenol 99,9% (PT Indesso Aroma)
2. β -Caryophyllene 99,9% (PT Indesso Aroma)
3. 1-Butanol 99,5%
4. Aquabidestilata

III.3. Ruang Lingkup Penelitian

Pada penelitian ini akan dilakukan pengukuran kesetimbangan cair-cair untuk sistem quaterner Eugenol + β -Caryophyllene + 1-Butanol + H_2O pada suhu 303,15 dan 323,15 K serta komposisi bahan keseluruhan 77% massa Eugenol, 23% massa β -Caryophyllene, dan variabel bebas komposisi 1-Butanol dan air.

III.4. Prosedur Eksperimen

III.4.1. Eksperimen

Tahap penelitian untuk memperoleh data kesetimbangan fase. Penelitian dilakukan dengan cara mencampurkan bahan yang telah diketahui komposisinya ke dalam *equilibrium cell*. Peralatan ini dilengkapi dengan *magnetic stirrer* dan jaket untuk sirkulasi air sebagai pemanas sesuai temperatur yang dikehendaki. Untuk campuran terner kemudian diaduk pada temperatur konstan (303,15 dan 323,15 K) selama 4 jam. Setelah 4 jam pengadukan dihentikan, kemudian campuran dibiarkan sampai mencapai kesetimbangan selama 20 jam dengan suhu yang telah menjadi variabel. Lama waktu pengadukan ditentukan oleh viskositas dari masing-masing komponen. Viskositas Eugenol, 1-Butanol, dan H₂O pada suhu 25°C berturut-turut adalah 8,39 cp (*ECHA Europa*), 2,544 cp (*PubChem USA*), dan 0,89 cp (Kestin et al., 1978), sedangkan viskositas β -Caryophyllene pada suhu 20°C adalah 7,817 cp (*PubChem USA*). Dari data-data viskositas di atas, dapat diketahui bahwa viskositas campuran cukup besar, sehingga dibutuhkan waktu pengadukan yang lama agar campuran semakin homogen, serta dibutuhkan waktu pendiaman yang lebih lama agar terbentuk dua layer yang sempurna. Setelah kesetimbangan tercapai, sampel pada masing-masing fase diambil untuk dianalisa komposisinya dengan menggunakan *Gas Chromatography* (GC) Shimadzu 2010 Plus.

III.4.2. Analisa Komposisi

Untuk sistem Eugenol + β -Caryophyllene + 1-Butanol + H₂O, sampel yang diperoleh selanjutnya dianalisa menggunakan *Gas Chromatography* (GC) tipe Shimadzu 2010 Plus dengan TCD Detector menggunakan kolom RTX-5 30m, 0,32 mm ID, 0,25 μ m. Gas helium digunakan sebagai *carrier* dengan laju alir 3 ml/min. Analisa dilakukan menggunakan metode *temperature program*, yaitu dengan mengatur temperatur oven mula-mula 333,15 K dengan *hold time* 5 menit, kemudian dinaikkan sampai 483,15 K dengan kenaikan 40°C/menit, *holdy time* 8 menit,

sementara temperatur detector dan injector 593,15 K. Hasil yang didapatkan berupa fraksi area, kemudian disubstitusikan ke persamaan kalibrasi sehingga didapatkan fraksi mol masing-masing komponen.

Sample larutan di inject ke dalam *Gas Chromatography* sebanyak 1 μL dengan Kapasitas maksimum dan ketidakpastian pengukuran dari *microliter syringe* Shimadzu adalah 10 μL dan $\pm 0.1 \mu\text{L}$. *Peak* untuk masing-masing komponen telah dikalibrasi menggunakan komponen murni yang telah ditimbang secara gravimetri dengan menggunakan neraca analitik OHAUS tipe AP210 dengan akurasi $\pm 0,1 \text{ mg}$. Hasil kuantitatif sampel dideteksi menggunakan detector jenis TCD (*Thermal conductivity Detector*). *Detector* jenis TCD ini untuk mendeteksi senyawa-senyawa berdasarkan perbedaan penghantar panas.

Hasil yang didapatkan berupa grafik yang menunjukkan *retention time* dan area masing-masing zat. Kemudian disubstitusikan ke persamaan kalibrasi single β -Caryophyllene, Eugenol, 1-Butanol dan H_2O sehingga didapatkan fraksi mol masing-masing komponen yang akan digunakan dalam perhitungan dengan persamaan NRTL maupun UNIQUAC.

III.4.3. Korelasi Persamaan NRTL dan UNIQUAC

Setelah hasil analisis data eksperimen menggunakan *Gas Chromatography* diperoleh, selanjutnya dilakukan perhitungan fraksi mol untuk fitting parameter biner menggunakan persamaan NRTL dan UNIQUAC hingga nilai F mencapai minimum. Dengan parameter biner yang didapat, kemudian dilakukan korelasi data kesetimbangan dari hasil eksperimen dengan cara *trial* β hingga dicapai nilai OF minimum.

III.5. Algoritma Metodologi Penelitian

III.5.1. Algoritma Metode Penelitian

Berikut ini merupakan langkah-langkah untuk melakukan penelitian.

1. Melakukan eksperimen sesuai dengan prosedur

2. Dari hasil eksperimen diperoleh larutan dengan dua layer berbeda, yaitu fase aqueous dan fase organik.
3. Mengambil sampel dari masing-masing layer (fase aqueous dan fase organik), kemudian menganalisis menggunakan *Gas Chromatography*.
4. Mengkorelasikan data yang diperoleh dari eksperimen
5. Menghitung parameter persamaan NRTL dan UNIQUAC.

III.5.2. Algoritma Perhitungan Koefisien Aktivitas dan Fitting Parameter

Untuk menghitung koefisien aktivitas kesetimbangan cair-cair quaterner Eugenol + β -Caryophyllene + 1-Butanol + H₂O ini digunakan persamaan NRTL dan UNIQUAC. Langkah-langkah untuk menghitung koefisien aktivitas dengan menggunakan persamaan NRTL adalah sebagai berikut.

1. Memasukkan nilai konstanta gas ideal (R), temperatur (T), dan komposisi tiap komponen sesuai dengan hasil eksperimen (x_i^{exp}).
2. Memilih harga pendekatan awal untuk parameter a_{ij} , a_{ji} , dan α dengan ketentuan nilai α pada rentang 0,2 – 0,47 (Renon *et al*, 1968).
3. Menghitung τ_{ji} , τ_{ij} , G_{ji} , dan G_{ij} menggunakan rumus berikut.

$$\tau_{ji} = \frac{a_{ji}}{RT}; \tau_{ij} = \frac{a_{ij}}{RT}$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha \tau_{ij}); G_{ji} = \exp(-\alpha \tau_{ji})$$

dimana :

$$\tau_{ii} = 0 \text{ dan } G_{ii} = 1$$

4. Menghitung $\ln \gamma_i$ menggunakan rumus berikut.

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^N G_{ki} x_k} + \sum_j^N \frac{G_{ij} x_j}{\sum_k^N G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k^N x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k^N G_{kj} x_k} \right)$$

5. Menghitung nilai objective function (F) menggunakan rumus berikut.

$$F(\gamma_i^a, \gamma_i^b, x_i^a, x_i^b) = \left| \frac{\gamma_i^a}{\gamma_i^b} - \frac{x_i^b}{x_i^a} \right|$$

6. Melakukan solver untuk harga a_{ij} , a_{ji} , dan α sehingga diperoleh nilai F minimal, yaitu nilai $F \approx 0$ dan tidak bernilai negatif.

Selain dengan menggunakan model NRTL, koefisien aktivitas juga dapat dihitung menggunakan model UNIQUAC menggunakan langkah-langkah berikut.

1. Memasukkan nilai konstanta gas ideal (R), temperatur (T), dan komposisi tiap komponen sesuai dengan hasil eksperimen (x_i^{exp}).
2. Memilih harga pendekatan awal untuk parameter a_{ij} dan a_{ji} ,
3. Menghitung τ_{ij} , τ_{ji} , l_i , θ_i , dan Φ_i menggunakan rumus berikut.

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{a_{ij}}{RT}\right)$$

$$\tau_{ji} = \exp\left(-\frac{a_{ji}}{RT}\right)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j}$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j}$$

4. Menghitung $\ln \gamma_i$ menggunakan rumus berikut.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^R$$

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i} + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right]$$

dimana $z = 10$.

5. Menghitung nilai objective function (F) menggunakan rumus berikut.

$$F(\gamma_i^a, \gamma_i^b, x_i^a, x_i^b) = \left| \frac{\gamma_i^a}{\gamma_i^b} - \frac{x_i^b}{x_i^a} \right|$$

6. Melakukan solver untuk harga a_{ij} dan a_{ji} sehingga diperoleh nilai F minimal, yaitu $F \approx 0$ dan tidak bernilai negatif.

Dalam penentuan komposisi komponen, dilakukan beberapa tahap perhitungan. Tahap perhitungan komposisi komponen adalah sebagai berikut.

1. Memasukkan nilai a_{ij} , a_{ji} , konstanta gas ideal (R), temperatur (T), x_i^{exp} , dan z_i .
2. Memilih harga pendekatan awal untuk parameter γ_i^a , γ_i^b , dan β .
3. Menghitung K_i menggunakan rumus berikut.

$$K_i = \frac{\gamma_i^b}{\gamma_i^a}$$

4. Menghitung x_i^a menggunakan rumus berikut.

$$x_i^a = \frac{z_i K_i}{1 + \beta(K_i - 1)}$$

5. Menghitung nilai objective function (F) menggunakan persamaan berikut.

$$\sum x_i^a = 1$$

$$F(x_i^a) = \sum x_i^a - 1$$

$$F(x_i^a) = \sum_i \frac{z_i K_i}{1 + \beta (K_i - 1)} - 1$$

6. Menentukan nilai dari turunan pertama objective function (F) menggunakan persamaan berikut.

$$F'(x_i^a) = \sum_i \frac{z_i K_i (K_i - 1)}{(1 + \beta (K_i - 1))^2}$$

7. Menentukan nilai β baru menggunakan persamaan berikut.

$$\beta_{baru} = \beta - \frac{F}{F'}$$

8. Menghitung x_i^b menggunakan rumus berikut.

$$x_i^b = \frac{x_i^a}{K_i}$$

9. Menghitung γ_i^a baru dan γ_i^b baru dengan model NRTL dan UNIQUAC.

10. Mengulang kembali perhitungan mulai dari langkah ke-3 hingga diperoleh nilai :

$$\gamma_i^a \text{ baru} - \gamma_i^a = 0$$

$$\gamma_i^b \text{ baru} - \gamma_i^b = 0$$

$$\beta_{baru} - \beta = 0$$

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

Senyawa Eugenol banyak diaplikasikan dalam dunia industri antara lain dapat digunakan sebagai bahan baku obat kumur, pasta gigi, cairan antiseptik, zat aditif flavor, flavor pada rokok filter, bahan baku pestisida nabati, lapisan karton kemasan makanan, edible coating, edible film dan terutama sebagai flavor pada rokok filter. Senyawa Eugenol banyak terkandung didalam minyak cengkeh. Di dalam minyak cengkeh terdapat kandungan lain yang cukup besar yaitu β -Caryophyllene sehingga perlu dilakukan pemisahan antara kedua senyawa tersebut. Pada umumnya dengan solvent berupa campuran senyawa dengan gugus fungsi alkohol dan air dimana dalam desain kolom ekstraksi yang optimal diperlukan data kesetimbangan cair-cair dari senyawa-senyawa yang hendak dipisahkan dan *solvent*nya untuk itu penelitian ini dilakukan untuk mengetahui apakah pelarut 1 Butanol dapat digunakan untuk pemisahan ini.

Pada penelitian ini, dilakukan pengukuran kesetimbangan cair-cair sistem eugenol (1) + β -caryophyllene (2) + 1-Butanol (3) + air (4) pada temperatur 303,15 dan 323,15 K dengan tekanan atmosferik. Penentuan variabel penelitian dibagi menjadi 2 hal, variabel bebas dan variable tetap dimana fraksi eugenol berbanding β -Caryophyllene digunakan sebagai variable tetap dengan komposisi yang mengacu pada standar kadar eugenol dan β -Caryophyllene pada pabrik yakni 77:23 (perbandingan massa). Kemudian variabel bebas yakni perbandingan antara 1-Butanol dengan pelarutnya digunakan dengan kondisi minimum terjadinya 2 fase pada kadar 50%, sehingga penelitian dilakukan dengan variable dibawah 50% dengan inkremen 10%.

Dalam melakukan penelitian, hal pertama yang dilakukan ialah membuat larutan yang terdiri dari 4 komponen di atas

dengan komposisi yang diketahui. Kemudian larutan tersebut dimasukkan ke dalam *equilibrium cell* yang dilengkapi *water jacket*. Setelah itu larutan diaduk selama 4 jam menggunakan *stirrer*, lalu larutan didiamkan selama 20 jam hingga terjadi kesetimbangan. Pada saat kesetimbangan, larutan akan membentuk 2 fasa yaitu fase organik (atas) dan fase aqueous (bawah). Selanjutnya, sampel fase organik dan aqueous diambil sebanyak 4 ml dan dimasukkan kedalam *test tube* yang telah dalam keadaan steril dan tertutup rapat. Kemudian sampel diambil sebanyak 1 μL dan dianalisa menggunakan *Gas Chromatography* untuk memperoleh data komposisi kesetimbangan dengan kurva kalibrasi yang telah dilakukan terlebih dahulu. Dalam membuat kurva kalibrasi dilakukan analisa dengan komponen murni dengan metode yang sama dan volume 0,2 sampai dengan 1 μL dengan inkremen 0,2. Sehingga diperlukan 4 kurva kalibrasi yakni kurva kalibrasi Eugenol, kurva kalibrasi β -Caryophyllene, kurva kalibrasi 1-Butanol dan kurva kalibrasi H_2O . Data sampel penelitian yang didapat lalu dikorelasikan menggunakan persamaan koefisien aktifitas NRTL dan UNIQUAC. Persamaan NRTL dan UNIQUAC digunakan karena keduanya dapat digunakan untuk kesetimbangan cair – cair untuk sistem biner ataupun sistem multikomponen.

Perhitungan parameter biner dilakukan dengan cara trial menggunakan persamaan NRTL dan UNIQUAC. Pada korelasi NRTL, parameter α_{ij} (*non-randomness*) ditentukan sebesar 0,2, dan parameter biner a_{ij} dan a_{ji} didapatkan melalui trial hingga nilai F terkecil seperti. Sedangkan untuk korelasi UNIQUAC, parameter struktur komponen (r_i dan q_i) pada **Tabel IV.4** diperoleh berdasarkan kontribusi grup (Poling dkk, 2001). Data volume molekuler Van der Waals (R_i) dan data area permukaan molekuler (Q_i) untuk tiap komponen dapat dilihat dari **Tabel IV.3**. Kemudian parameter biner u_{ij} dan u_{ji} didapatkan melalui trial hingga nilai F mencapai minimum. Baik NRTL maupun

UNIQUAC, setelah parameter didapatkan, maka dilakukan perhitungan data kesetimbangan hasil korelasi.

Perhitungan parameter biner dilakukan dengan cara meminimalkan fungsi obyektif berdasarkan persamaan korelasi. Pada Persamaan NRTL parameter α_{ij} (nonrandomness factor) ditentukan 0.2 untuk semua pasangan biner berdasarkan tipe yang tersedia dari campuran zat (Renon dan Prausnitz, 1968). Parameter a_{ij} dan a_{ji} di iterasi sampai mendapatkan OF yang minimal dan parameter interaksi yang optimal. Selanjutnya komposisi kesetimbangan korelasi didapatkan dengan meminimumkan kuadrat dari selisih antara fraksi mol eksperimen dan kalkulasi kuadrat untuk masing-masing komponen pada fase organik dan aqueous.

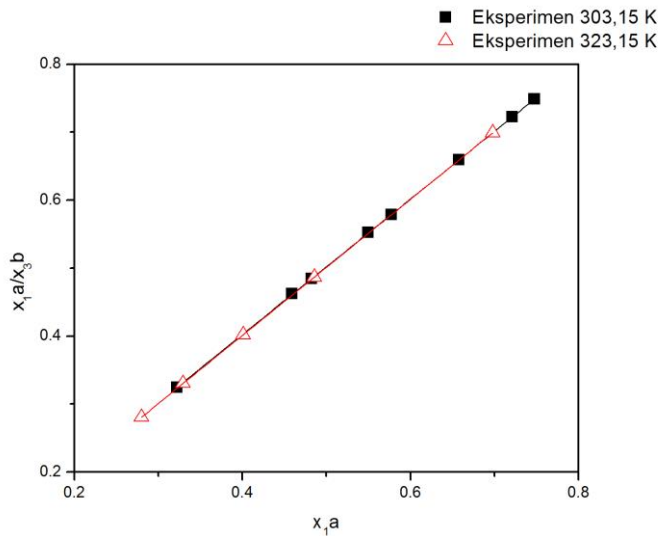
Persamaan UNIQUAC berdasarkan perbedaan ukuran dan bentuk molekul pada campuran dan bagian residu, berdasarkan interaksi energi dan ukuran gugus fungsional dan interaksi luas area. Model UNIQUAC baik digunakan untuk biner dan campuran multikomponen yang merupakan non-elektrolit yaitu hidrokarbon, keton, ester, air, amine, dan alkohol. Perhitungan model UNIQUAC hampir sama dengan UNIFAC namun membutuhkan data eksperimen (Poling et al., 2001).

Pengujian optimalisasi parameter dapat dievaluasi berdasarkan acuan harga root mean square deviation (RMSD) yaitu penyimpangan dari akar komposisi antara data eksperimen dan hasil perhitungan menggunakan persamaan model (Hwang et al., 2011). Pengujian dilakukan dengan cara membandingkan hasil perhitungan harga RMSD persamaan UNIQUAC dan NRTL pada masing-masing temperatur. Berdasarkan hasil perbandingan ini kemudian dievaluasi kesesuaian kedua persamaan ini untuk mengkorelasikan persamaan aktifitas kesetimbangan cair-cair

sistem Eugenol (1) + β -Caryophyllene (2) + 1-Butanol (3) + H₂O (4).

IV.1 Reliabilitas Data dan Validasi Alat

Reliabilitas dari hasil eksperimen dipastikan dengan mengaplikasikan korelasi Bachman-Brown yang dilakukan dengan membuat plot sumbu ordinat berupa perbandingan fraksi Eugenol + β -Caryophyllene pada fase organik dengan fraksi H₂O pada fase *aqueous* dan sumbu absis berupa fraksi Eugenol + β -Caryophyllene pada fase organik. **Gambar IV.1** menunjukkan korelasi Bachman-Brown dari hasil eksperimen pada temperature 303,15 K dan 323,15 K. Sedangkan parameter dari korelasi Bachman-Brown disajikan pada **tabel IV.1**. Pada **gambar IV.1** hasil linier pada grafik Bachman-Brown menunjukkan bahwa data eksperimen dapat dikatakan valid. Korelasi ini memberikan gambaran reliabilitas dari eksperimen yang telah dilakukan. Sehingga dapat disimpulkan bahwa alat yang digunakan dalam eksperimen ini telah tervalidasi dan dapat untuk digunakan.



Gambar IV.1 Korelasi Bachman-Brown Sistem Quaterner
Eugenol + β -Caryophyllene + 1-Butanol + H_2O pada
Temperatur 303,15 dan 323,15 K

Tabel IV.1 Bachman-Brown Parameter

Temperatur (K)	Parameter	Nilai
303,15	A	0,9956
	B	0,0042
	R^2	1,0000
323,15	A	1,0012
	B	0,0007
	R^2	1,0000

Berdasarkan **gambar IV.1** dan **tabel IV.1** di atas dapat dilihat bahwa korelasi Bachman-Brown untuk sistem Eugenol + β -Caryophyllene + 1-Butanol + H_2O menghasilkan nilai R^2 mencapai 1. Hal ini menunjukkan bahwa eksperimen yang telah dilakukan benar dan menghasilkan data yang konsisten berdasarkan korelasi Bachman-Brown sehingga tidak diperlukan lagi pengulangan eksperimen.

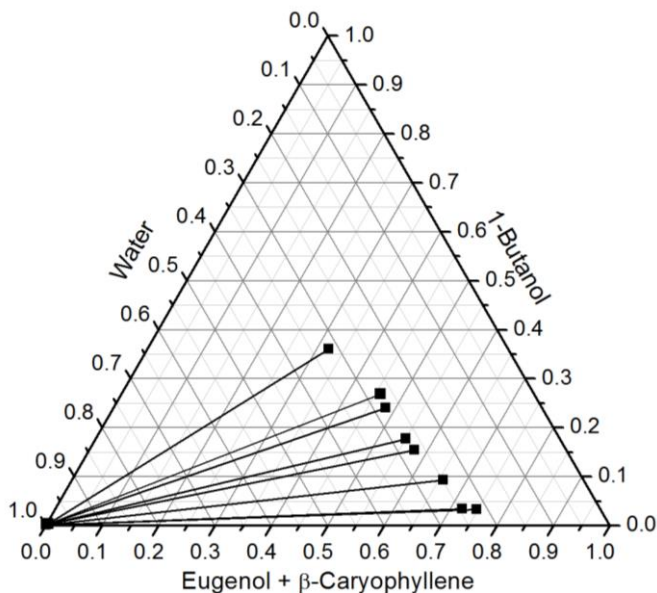
IV.2 Hasil Eksperimen

Data eksperimen kesetimbangan cair-cair sistem quarterner Eugenol (1) + β -Caryophyllene (2) + 1-Butanol (3) + H₂O (4) pada temperatur 303,15 dan 323,15 K dapat dilihat pada Tabel IV.1.

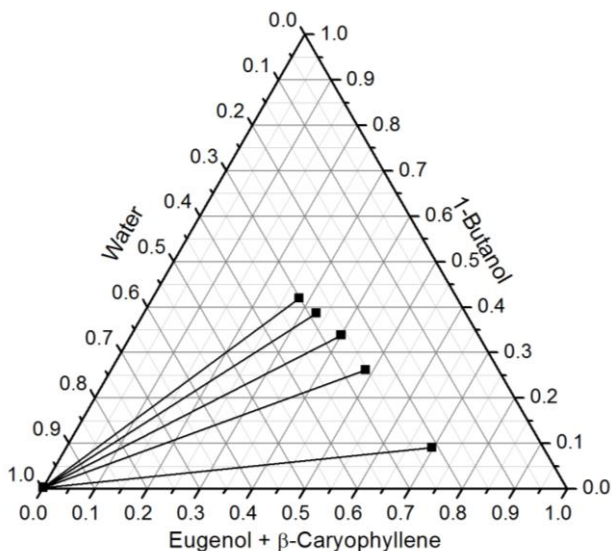
Tabel IV.2 Data Kesetimbangan Cair-Cair Eugenol (1) + β -Caryophyllene (2) + 1-Butanol (3) + H₂O (4) pada suhu 303,15 dan 323,15 K

Fase Organik				Fase Aqueous			
303,15 K							
x_1^a	x_2^a	x_3^a	x_4^a	x_1^b	x_2^b	x_3^b	x_4^b
0,6343	0,1132	0,0331	0,2194	0,0002	0,0003	0,0011	0,9986
0,6120	0,1095	0,0339	0,2446	0,0003	0,0003	0,0012	0,9985
0,5576	0,1004	0,0930	0,2490	0,0003	0,0004	0,0013	0,9983
0,4759	0,1012	0,1538	0,2691	0,0005	0,0005	0,0019	0,9970
0,4707	0,0793	0,1772	0,2728	0,0012	0,0005	0,0019	0,9963
0,4050	0,0774	0,2400	0,2775	0,0015	0,0006	0,0022	0,9957
0,3812	0,0778	0,2688	0,2722	0,0029	0,0006	0,0028	0,9936
0,2669	0,0553	0,3599	0,3179	0,0027	0,0007	0,0044	0,9922
323,15 K							
x_1^a	x_2^a	x_3^a	x_4^a	x_1^b	x_2^b	x_3^b	x_4^b
0,5374	0,16019	0,09018	0,21223	0,00016	0,00046	0,0015	0,99788
0,37193	0,11361	0,26132	0,25313	0,00019	0,00044	0,00182	0,99755
0,30704	0,09364	0,33837	0,26095	0,00023	0,00054	0,00212	0,99711
0,25198	0,07741	0,38609	0,28452	0,00023	0,00051	0,00246	0,99679
0,21372	0,06613	0,41926	0,3009	0,00023	0,00049	0,00275	0,99653

Hasil eksperimen di atas disajikan pada **gambar IV.2** dan **IV.3** berdasarkan pada diagram masing-masing suhu. Garis eksperimen disajikan sebagai garis hitam lurus (*solid lines*) untuk membandingkan pengaruh temperatur terhadap kesetimbangan.



Gambar IV.2 Diagram Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Quaterner Eugenol (1) + β -Caryophyllene (2) + 1-Butanol (3) + H_2O (4) pada Suhu 303,15 K ; (•) Data Eksperimen ; — Tie Lines Eksperimen



Gambar IV.3 Diagram Keseimbangan Cair-Cair Sistem Quaterner Eugenol (1) + β -Caryophyllene (2) + 1-Butanol (3) + H_2O (4) pada Suhu 323,15 K ; (▪) Data Eksperimen ; — Tie Lines Eksperimen

Pada grafik diatas (Gambar IV.1 – Gambar IV.2) terlihat bahwa sistem ini merupakan grafik Treybal tipe II berdasarkan klasifikasi Sørensen dan Arlt (1980). Berdasarkan data eksperimen diatas dapat dilihat bahwa eugenol lebih banyak larut dalam fase organik. Sedangkan pada fase aqueous, air merupakan komponen yang lebih banyak larut pada fase ini. Sementara 1-Butanol lebih banyak terdistribusi pada fase organik. 1-Butanol yang bertindak sebagai solvent banyak terdistribusi pada fase organik sebab β -Caryophyllene dan Eugenol memiliki sifat yang saling larut terhadap alkohol sedangkan 1-Butanol memiliki sifat

larut sebagian terhadap H₂O. Pada campuran-campuran liquid pada umumnya efek dari tekanan dapat diabaikan. Sementara efek dari temperatur tidak diabaikan, namun sering kali pengaruhnya tidak besar ketika pertimbangannya terbatas pada range temperatur yang moderat. (Abrams and Prausnitz, 1975).

IV.3 Korelasi Parameter Biner

Hasil eksperimen yang telah didapatkan pada suhu tertentu kemudian dikorelasikan dengan persamaan NRTL dan UNIQUAC. Parameter NRTL ditentukan berdasarkan range suhu yang luas sampai pada suhu kritis larutan untuk 12 sistem cair-cair yang mengandung zat polar dan hidrokarbon (Renon dan Prausnitz, 1968). Dalam persamaan NRTL (nonrandom, two-liquid) digunakan nonrandomness parameter α_{ij} sebesar 0.2 yang digunakan untuk semua pasangan biner. Penetapan nilai α_{ij} ini disesuaikan dengan tipe-tipe campuran yang ada pada jurnal Renon dan Prausnitz. Pada sistem Eugenol + β -Caryophyllene + 1-Butanol + H₂O termasuk campuran yang merupakan campuran hidrokarbon dengan pelarut polar yang memiliki nilai α_{ij} sebesar 0.2. Persamaan ini dapat digunakan untuk merepresentasikan properti termodinamika dari campuran biner dengan dua fase liquid. Hal ini memungkinkan untuk menghitung parameter dari komposisi eksperimen pada posisi kesetimbangan dua fase. Pada umumnya parameter yang didapatkan pada kesetimbangan uap cair tidak cukup untuk memprediksi tie line secara akurat dikarenakan kesetimbangan cair-cair lebih sensitif terhadap nilai daripada parameter data uap cair (Renon dan Prausnitz, 1968).

Persamaan model UNIQUAC (universal quasi-chemical) menggunakan hanya dua parameter per biner. Terdapat efek dari ukuran dan bentuk dari molekul yang diperkenalkan melalui parameter struktur yang didapatkan dari data komponen murni. Parameter (r_i dan q_i) dihitung berdasarkan penjumlahan volume

grup dan parameter luas area grup kontribusi yang dijelaskan Poling et al (2001). Data volume molekuler Van der Waals (R) dan surface area molekuler (Q) keempat komponen tertera pada Tabel IV.3. Hasil perhitungan r_i dan q_i (parameter volume dan luas area komponen murni persamaan UNIQUAC) dapat dilihat pada Tabel IV.4 sedangkan hasil perhitungan parameter interaksi biner persamaan NRTL dan UNIQUAC tertera pada Tabel IV.7, dan Tabel IV.9.

Tabel IV.3 Grup Kontribusi untuk Perhitungan Parameter Struktural r_i dan q_i β -Caryophyllene, Eugenol, 1-Butanol dan H_2O

Molekul (i)	Nama	Group numbers		$v(i)$	Volume R	Surface Area Q
		Main	Secondary			
β -Caryophyllene	CH ₃	1	1	3	0,9011	0,848
	CH ₂		2	5	0,6744	0,54
	CH		3	2	0,4469	0,228
	C	2	4	1	0,2195	0
	CH ₂ =C		7	1	1,1173	0,988
	CH=C		8	1	0,8886	0,676
Eugenol	CH ₂ =CH	2	5	1	1,3454	1,176
	ACH	3	9	3	0,5313	0,4
	AC		10	1	0,3652	0,12
	ACCH ₂	4	12	1	1,0396	0,66
	ACOH	8	17	1	0,8952	0,68
	CH ₃ O	13	24	1	1,145	1,088
1-Butanol	CH ₃	1	1	1	0,9011	0,848
	CH ₂		2	3	0,6744	0,54
	OH	5	14	1	1	1,2
Water	H ₂ O	7	16	1	0,92	1,4

Sumber : Polling et al , 2004

Tabel IV.4 Parameter Struktural r_i dan q_i yang Digunakan pada Korelasi UNIQUAC

Komponen	r_i	q_i
β -Caryophyllene	9,1945	7,364
Eugenol	6,3843	4,924
1-Butanol	3,9243	3,668
H ₂ O	0,92	1,4

Dari hasil eksperimen dan parameter diatas didapatkan parameter interaksi biner menggunakan persamaan UNIQUAC dan NRTL pada Tabel IV.5. dan Tabel IV.6.

Tabel IV.5 Parameter Interaksi Biner Persamaan UNIQUAC dan NRTL Sistem Terner β -Caryophyllene (1) + 1-Butanol (2) + H₂O (3) pada Temperatur 303,15 dan 323,15 K

T(K)	Komp (ij)	Parameter UNIQUAC		RMSD (%)	α	Parameter NRTL		RMSD (%)
		u_{ij} (J/mol)	u_{ji} (J/mol)			a_{ij} (J/mol)	a_{ji} (J/mol)	
303,15	1-2	226,294	-79,599	0,64	0,2	-526,93	-712,39	1,27
	1-3	167,956	1606,03			-345,21	-472,48	
	1-4	339	108,413			-113,05	2108,09	
	2-3	-107,55	356,94			-214,87	-223,83	
	2-4	224,293	206,822			911,03	1320,59	
	3-4	199,192	-21,778			-259,91	1411,41	
323,15	1-2	-1660,1	-1543,5	1,07	0,2	-494,94	-577,50	1,58
	1-3	-162,72	-21,575			-374,51	-436,98	
	1-4	170,988	-249,82			-111,90	1793,73	
	2-3	70,8544	-227,95			-334,00	-306,35	
	2-4	447,569	-594,69			1022,94	1449,56	
	3-4	-158,74	333,632			-251,50	1725,28	

Tabel IV.6 %RMSD Sistem Quartener Eugenol (1) + β -Caryophyllene (2) + 1-Butanol (3) + H₂O (4) dengan Persamaan NRTL dan UNIQUAC Menggunakan Parameter Interaksi Biner pada Temperatur 303,15 dan 323,15 K

T (K)	% RMSD	
	Model NRTL	Model UNIQUAC
303,15	0,64	1,27
323,15	1,07	1,58
Rata-Rata	0,855	1,425

Berdasarkan hasil korelasi pada sistem Eugenol + β -Caryophyllene + 1-Butanol + H₂O, RMSD yang dihasilkan oleh sistem pada semua rentang temperatur menunjukkan bahwa persamaan NRTL memberikan hasil korelasi rata-rata yang relatif lebih baik daripada persamaan yang berdasarkan volume dan luas area molekuler. Secara keseluruhan, komposisi kesetimbangan hasil perhitungan berdasarkan parameter biner yang diperoleh dari fitting parameter pada Persamaan NRTL mempunyai penyimpangan relatif rata-rata sebesar 0,855 % dan pada Persamaan UNIQUAC sebesar 1,425 %. Hal ini menunjukkan hasil yang lebih rendah dari toleransi penyimpangan maksimal yang diperbolehkan pada pengujian konsistensi termodinamika yaitu sebesar 10% (Van Ness, 2001). Berdasarkan toleransi maksimal penyimpangan yang diperbolehkan pada pengujian konsistensi termodinamika, maka kedua persamaan dapat dipakai untuk mengkorelasikan data eksperimen.

IV.4 Hasil Korelasi Komposisi Kesetimbangan

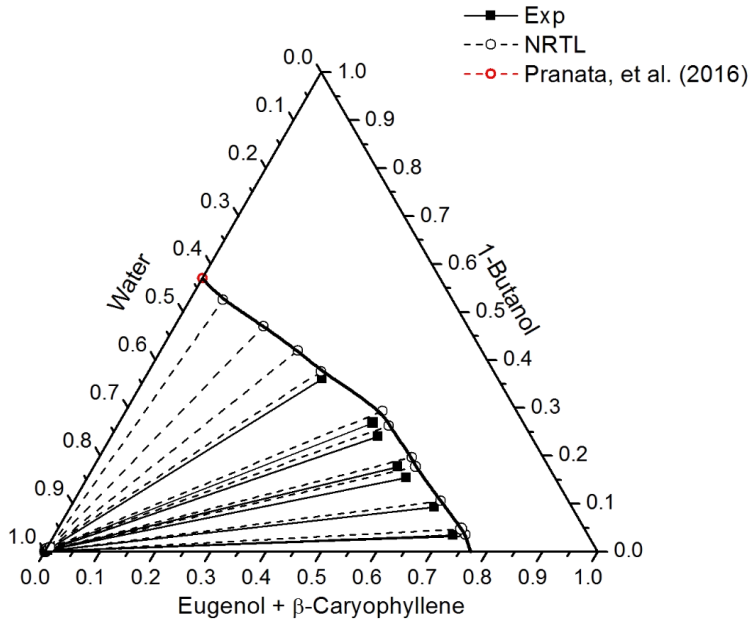
Dari parameter interaksi biner pada Tabel IV.5 dan Tabel IV.6 menghasilkan komposisi kesetimbangan berdasarkan persamaan NRTL dan UNIQUAC. Hasil korelasi komposisi kesetimbangan untuk sistem Eugenol + β -Caryophyllene + 1-Butanol + H₂O disajikan pada Tabel IV.7 dan Tabel IV.8

Tabel IV.7 Hasil Korelasi Kesetimbangan Cair-Cair Sistem
Quarterner Eugenol(1) + β -Caryophyllene (2) +1-Butanol (3) +
H₂O (4) pada Temperatur 303,15, dan 323,15 K dengan
Persamaan NRTL dan Parameter Suhu Masing-Masing

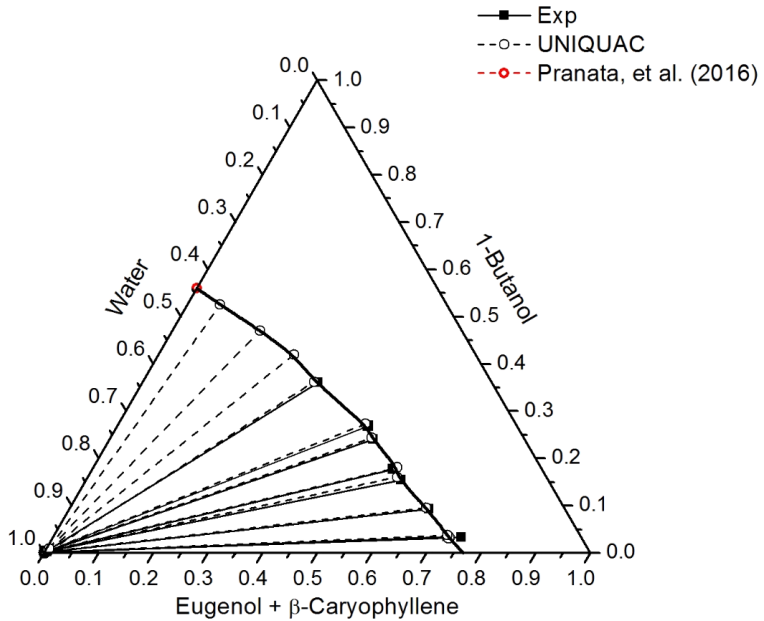
NRTL							
Fase Organik				Fase Aqueous			
303,15 K							
x ₁ ^a	x ₂ ^a	x ₃ ^a	x ₄ ^a	x ₁ ^b	x ₂ ^b	x ₃ ^b	x ₄ ^b
0,6387	0,1046	0,0357	0,2210	0,0008	0,0000	0,0001	0,9991
0,6271	0,1027	0,0476	0,2226	0,0008	0,0000	0,0002	0,9990
0,5706	0,0933	0,1051	0,2310	0,0007	0,0000	0,0005	0,9988
0,5005	0,0817	0,1768	0,2410	0,0005	0,0000	0,0013	0,9982
0,4863	0,0794	0,1966	0,2377	0,0006	0,0000	0,0015	0,9979
0,4223	0,0688	0,2629	0,2459	0,0004	0,0000	0,0028	0,9967
0,3990	0,0650	0,2938	0,2421	0,0004	0,0000	0,0039	0,9957
0,2680	0,0436	0,3761	0,3122	0,0002	0,0000	0,0073	0,9925
323,15 K							
x ₁ ^a	x ₂ ^a	x ₃ ^a	x ₄ ^a	x ₁ ^b	x ₂ ^b	x ₃ ^b	x ₄ ^b
0,56162	0,13744	0,10655	0,1944	0,00241	0,000017	0,00027	0,9973
0,39612	0,0957	0,28438	0,2238	0,00126	0,000023	0,00141	0,9973
0,32579	0,07843	0,36693	0,2289	0,00087	0,000023	0,00237	0,9967
0,246	0,0591	0,43291	0,2620	0,00056	0,000021	0,00332	0,9961
0,20932	0,05025	0,43501	0,3054	0,00041	0,000020	0,00374	0,9958

Tabel IV.8 Hasil Korelasi Kesenimbangan Cair-Cair Sistem
Quarterner Eugenol (1) + β -Caryophyllene (2) +1-Butanol (3) +
H₂O (4) pada Temperatur 303,15, dan 323,15 K dengan
Persamaan UNIQUAC dan Parameter Suhu Masing-Masing

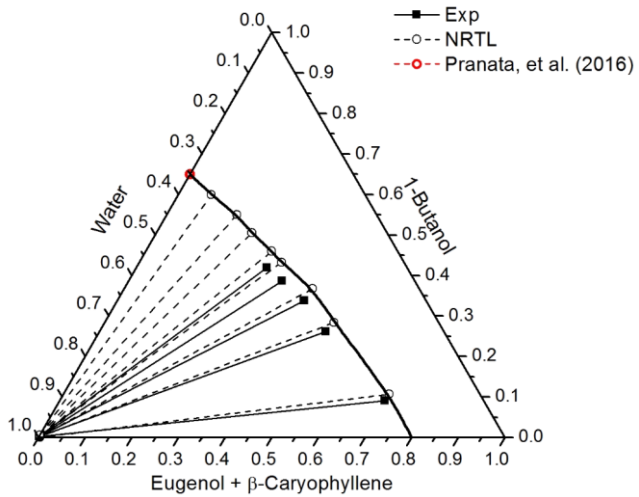
UNIQUAC							
303,15 K							
Fase Organik				Fase Aqueous			
x_1^a	x_2^a	x_3^a	x_4^a	x_1^b	x_2^b	x_3^b	x_4^b
0,6250	0,1003	0,0325	0,2422	0,0003	0,0003	0,0008	0,9985
0,6203	0,0997	0,0376	0,2423	0,0003	0,0003	0,0010	0,9984
0,5612	0,0903	0,0953	0,2531	0,0004	0,0003	0,0019	0,9973
0,4883	0,0789	0,1604	0,2724	0,0005	0,0003	0,0022	0,9970
0,4792	0,0772	0,1807	0,2629	0,0008	0,0005	0,0029	0,9958
0,4111	0,0665	0,2433	0,2790	0,0012	0,0005	0,0028	0,9955
0,3890	0,0630	0,2730	0,2750	0,0017	0,0005	0,0028	0,9950
0,2697	0,0440	0,3615	0,3247	0,0051	0,0007	0,0028	0,9915
323,15 K							
x_1^a	x_2^a	x_3^a	x_4^a	x_1^b	x_2^b	x_3^b	x_4^b
0,5588	0,1327	0,0990	0,2095	0,0002	0,0004	0,0012	0,9983
0,3791	0,0903	0,2647	0,2659	0,0002	0,0004	0,0023	0,9971
0,3056	0,0729	0,3372	0,2843	0,0002	0,0004	0,0025	0,9968
0,2586	0,0619	0,3888	0,2907	0,0002	0,0004	0,0026	0,9968
0,2348	0,0563	0,4314	0,2775	0,0003	0,0004	0,0026	0,9967



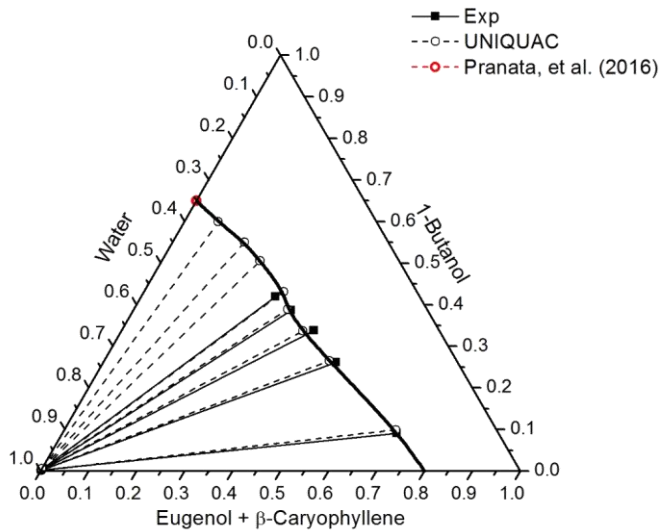
Gambar IV.4 Diagram Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Ternar Eugenol (1) + β -Caryophyllene (1) + 1-Butanol (2) + H₂O (3) pada Suhu 303,15 K dengan Kalkulasi NRTL; (▪) Data Eksperimen ; (○) Data Kalkulasi ;



Gambar IV.5 Diagram Ksetimbangan Cair-Cair Sistem Terner Eugenol (1) + β -Caryophyllene (1) + 1-Butanol (2) + H₂O (3) pada Suhu 323,15 K dengan Kalkulasi NRTL ; (■) Data Eksperimen ; (○) Data Kalkulasi ;



Gambar IV.6 Diagram Keseimbangan Cair-Cair Sistem Ternar Eugenol (1) + β -Caryophyllene (1) + 1-Butanol (2) + H₂O (3) pada Suhu 303,15 K dengan Kalkulasi UNIQUAC ; (▪) Data Eksperimen ; (○) Data Kalkulasi ;



Gambar IV.7 Diagram Keseimbangan Cair-Cair Sistem Ternar Eugenol (1) + β -Caryophyllene (1) + 1-Butanol (2) + H₂O (3) pada Suhu 323,15 K dengan Kalkulasi UNIQAC ; (▪) Data Eksperimen ; (○) Data Kalkulasi ;

Hasil korelasi dapat menghasilkan *dome* yang berfungsi sebagai batas atas area dua fase (layer), sehingga dapat dijadikan acuan untuk komposisi awal ekstraksi agar pemisahan dapat dilakukan. Dome merupakan garis yang menghubungkan antara fase atas tiap sampel pada suhu tertentu.

Perbedaan antara hasil eksperimen dan komposisi keseimbangan dari model-model yang digunakan dapat dilihat pada diagram di atas, sehingga disimpulkan bahwa komposisi keseimbangan korelasi model persamaan NRTL lebih mendekati hasil eksperimen dibandingkan dengan persamaan UNIQAC.

Hasil akar deviasi rata-rata dari persamaan UNIQUAC relatif lebih besar, oleh sebab itu terlihat bahwa persamaan NRTL lebih merepresentasikan hasil *tie lines* eksperimen. Namun penyimpangan *tie lines* dari persamaan UNIQUAC tidak berbeda terlalu jauh dari diagram perbandingan eksperimen sehingga hal ini menunjukkan bahwa persamaan NRTL dan UNIQUAC baik digunakan untuk sistem ini dengan toleransi penyimpangan dibawah nilai maksimal yang diperbolehkan pada pengujian konsistensi termodinamika yaitu sebesar 10% (Van Ness, 2001).

Model persamaan UNIQUAC dapat diaplikasikan pada campuran dengan *range* yang cukup luas dengan hanya membutuhkan dua parameter (Abrams dan Prausnitz, 1975) dan merupakan model yang didasari pada interaksi grup di dalam komponen-komponen yang bereaksi dimana parameter model dihitung berdasarkan hasil eksperimen sehingga model ini mampu memberikan hasil yang cukup akurat.

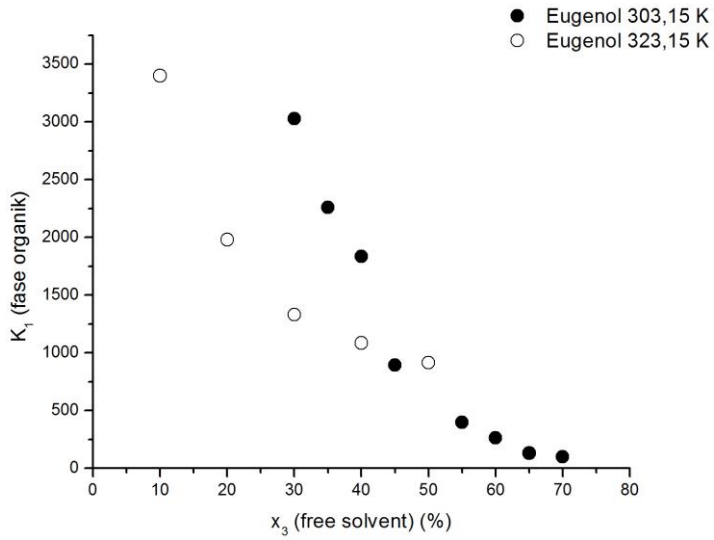
Perhitungan parameter untuk model NRTL juga sama seperti pada model UNIQUAC yaitu berdasarkan hasil eksperimen, namun berdasarkan parameter α_{ij} (*nonrandomness factor*). Persamaan NRTL lebih baik dikarenakan nilai α_{ij} sebesar 0,2 baik digunakan untuk tiap pasangan biner pada sistem ini. Persamaan NRTL merupakan persamaan yang diturunkan berdasarkan konsep *local composition* yang dipelopori oleh Wilson. Persamaan Wilson dengan dua parameter yang tidak dapat digunakan untuk perhitungan multikomponen sistem kesetimbangan uap-cair, gagal sepenuhnya dalam perhitungan untuk sistem kesetimbangan cair-cair bahkan untuk sistem biner. Persamaan Van Laar dan Margules dapat diaplikasikan untuk sistem LLE namun sering kali memberikan hasil yang tidak memuaskan. Pada tahun 1968 persamaan NRTL dengan tiga parameter dikemukakan dan menghasilkan pengembangan yang besar dalam merepresentasikan kesetimbangan cair-cair sistem terner dengan menggunakan parameter biner. Namun hasil

perhitungan pada model ini sensitif terhadap pemilihan parameter-parameter binernya khususnya pada parameter yang mewakili komponen-komponen yang hanya larut sebagian. (Renon and Prausnitz, 1968). Model ini pun merupakan model yang cukup baik untuk sistem Eugenol + β -Caryophyllene + 1-Butanol + H₂O dilihat dari nilai RMSD yang kecil.

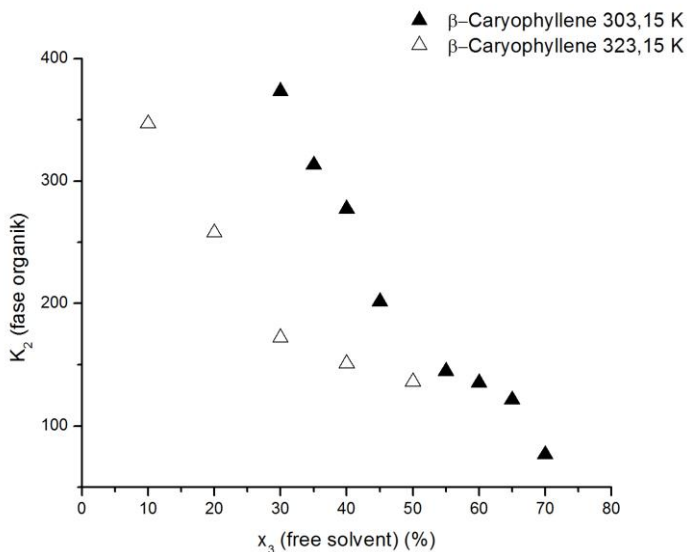
IV.5. Kapabilitas 1-Butanol Sebagai Solvent

Kapabilitas solvent ditunjukkan dengan seberapa besar zat tersebut mampu memisahkan β -Caryophyllene dan Eugenol dari minyak cengkeh. Hal ini dapat dilihat dari kurva distribusi β -Caryophyllene dan Eugenol yang didefinisikan menurut Chafer et al. (2013). Koefisien distribusi dirumuskan sebagai :

$$K_i = \frac{\text{fraksi mol komponen } i \text{ dalam fase organik}}{\text{fraksi mol komponen } i \text{ dalam fase aqueous}}$$



Gambar IV.8 Kurva Distribusi Eugenol pada Sistem Eugenol + β -Caryophyllene + 1-Butanol + H_2O pada Suhu 303,15 dan 323,15 K pada Fase Organik



Gambar IV.9 Kurva Distribusi β -Caryophyllene pada Sistem Eugenol + β -Caryophyllene + 1-Butanol + H_2O pada Suhu 303,15 dan 323,15 K pada Fase Organik

Kurva distribusi β -Caryophyllene dan Eugenol dapat dilihat pada Gambar IV.7 dan Gambar IV.8 dimana distribusi kedua komponen berada pada fase organik karena memang sebagian besar distribusi berada pada fase organik bilamana dibandingkan dengan fase aqueous. Terlihat pada Gambar IV.7 dan Gambar IV.8 β -Caryophyllene maupun Eugenol cenderung terdistribusi pada fase organik lebih banyak karena sifatnya yang termasuk golongan terpen khususnya sesquiterpen ($C_{15}H_{24}$) dan fenilpropanoid ($C_{10}H_{12}O_2$) yang termasuk senyawa non-polar. Senyawa-senyawa polar hanya larut dalam pelarut polar sedangkan senyawa non-polar hanya larut dalam pelarut non-

polar. Maka dari itu β -Caryophyllene tidak larut dalam air yang merupakan senyawa polar dan memiliki nilai kelarutan yang sangat kecil yaitu sebesar 0,00301 mg/mL pada 70°F untuk β -Caryophyllene dan Eugenol memiliki nilai kelarutan yang sangat kecil dimana dapat larut sebagian dalam air sebesar 0,246 mg/mL pada 70°F. Oleh karena itu pada fase aqueous β -Caryophyllene dan Eugenol yang terdistribusi relatif kecil. Dan dapat juga terlihat pada Gambar IV.21 bahwa nilai distribusi fase organik Eugenol lebih mendominasi bila dibandingkan dengan nilai koefisien distribusi fase organik β -Caryophyllene pada pelarut 1-Butanol baik pada suhu 303,15 K maupun pada suhu 323,15 K dan dapat dilihat bahwa distribusi β -Caryophyllene dan Eugenol meningkat seiring dengan meningkatnya temperatur.

Kurva distribusi juga menentukan seberapa baik pelarut dalam mengisolasi eugenol dari β -Caryophyllene dengan semakin tingginya nilai koefisien distribusi maka semakin baik pula pelarut dalam mengisolasi, nilai tertinggi koefisien distribusi juga dapat menentukan komposisi optimum pemisahan dengan pelarut tertentu.

Tujuan dari ekstraksi minyak cengkeh ini adalah memisahkan kandungan β -Caryophyllene dari Minyak Atsiri atau biasa disebut deterpenasi. Salah satu metode deterpenasi yang paling umum digunakan saat ini ialah deterpenasi dengan cara ekstraksi selektif menggunakan pelarut.

Salah satu kesulitan deterpenasi dengan metode pelarut ialah menentukan pelarut yang tepat. Setiap komponen minyak cengkeh mempunyai komponen penyusun yang khas dimana diperlukan pelarut yang tepat untuk menghasilkan minyak cengkeh tanpa terpen dengan mutu baik. Sifat dari terpen ini sendiri sukar larut dalam alkohol, cenderung teroksidasi yang mengakibatkan penurunan bau dan rasa dari minyak cengkeh, dan kontribusinya rendah terhadap bau dan aroma minyak cengkeh yang dihasilkan. Dalam hal ini kandungan eugenol termasuk

kedalam senyawa hidrokarbon beroksigen yang merupakan sumber utama bau wangi pada minyak cengkeh. Minyak cengkeh tanpa kandungan senyawa terpen (β -Caryophyllene) akan memiliki kandungan hidrokarbon O (eugenol) lebih dominan oleh karena itu mampu larut dalam alkohol (Armen, 2001)

Tabel IV.9 Selektivitas 1-Butanol terhadap Eugenol dan β -Caryophyllene pada Sistem Eugenol + β -Caryophyllene + 1-Butanol + H₂O pada Suhu 303,15 dan 323,15 K

303,15 K								
Fase Organik			Fase Aqueous			S_{Eugenol}	S_{β-Caryophyllene}	
x₁^a	x₂^a	x₃^a	x₁^b	x₂^b	x₃^b			
0,6343	0,1132	0,0331	0,0002	0,0003	0,0011	104,3445	12,8653	
0,6120	0,1095	0,0339	0,0003	0,0003	0,0012	77,9071	10,7914	
0,5576	0,1004	0,0930	0,0003	0,0004	0,0013	63,1919	9,5528	
0,4759	0,1012	0,1538	0,0005	0,0005	0,0019	30,7600	6,9451	
0,4707	0,0793	0,1772	0,0012	0,0005	0,0019	13,6988	4,9890	
0,4050	0,0774	0,2400	0,0015	0,0006	0,0022	9,0124	4,6654	
0,3812	0,0778	0,2688	0,0029	0,0006	0,0028	4,4911	4,1812	
0,2669	0,0553	0,3599	0,0027	0,0007	0,0044	3,4378	2,6418	
323,15 K								
0,5374	0,1602	0,0902	0,0002	0,0005	0,0015	117,1763	11,9554	
0,3719	0,1136	0,2613	0,0002	0,0004	0,0018	68,2166	8,8839	
0,3070	0,0936	0,3384	0,0002	0,0005	0,0021	45,8570	5,9301	
0,2520	0,0774	0,3861	0,0002	0,0005	0,0025	37,3531	5,2040	
0,2137	0,0661	0,4193	0,0002	0,0005	0,0028	31,4838	4,6882	

Pada tabel IV.8 terdapat nilai selektivitas pelarut terhadap komponen Eugenol dan β -Caryophyllene dalam tiap sampel yang dirumuskan menurut Chafer et al. sebagai berikut :

$$S_s = \frac{(x_s/x_2) \text{ Fase organik}}{(x_s/x_2) \text{ Fase aqueous}}$$

Dimana nilai X_2 adalah fraksi mol solvent dan X_s merupakan fraksi mol terlarut (eugenol atau β -Caryophyllene). Selektivitas Eugenol dan β -Caryophyllene menunjukkan kapabilitas pelarut dalam mengikat Eugenol dan memisahkannya dari senyawa β -Caryophyllene. Berdasarkan nilai selektivitas Eugenol yang lebih tinggi jika dibandingkan dengan selektivitas β -Caryophyllene maka 1-Butanol dapat dikatakan memiliki kemampuan untuk memisahkan Eugenol dari β -Caryophyllene.

Akan tetapi solvent dalam eksperimen ini, 1-Butanol, cenderung terikat pada fase Organik. Hal ini kurang sesuai dengan teori dimana alkohol akan cenderung sukar larut pada fase organik yaitu fase kaya akan β -Caryophyllene. Untuk itu penggunaan 1-Butanol sebagai Solvent untuk Ekstraksi Eugenol dan β -Caryophyllene dirasa kurang sesuai karena selain cenderung larut dalam fasa organik, 1 Butanol kurang dapat memisahkan Eugenol dan β -Caryophyllene.

BAB V

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian dan perhitungan yang telah dilakukan dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut :

1. Didapatkan data kesetimbangan cair-cair hasil eksperimen serta parameter biner untuk sistem Eugenol + β -Caryophyllene + 1-Butanol + H₂O pada temperatur 303,15 dan 323,15 K.
2. Model UNIQUAC memberikan nilai RMSD rata-rata yang lebih kecil daripada model NRTL untuk sistem Eugenol + β -Caryophyllene + 1-Butanol + H₂O. RMSD rata-rata untuk UNIQUAC adalah 0,855%, sedangkan untuk NRTL sebesar 1,425%.
3. Pelarut 1-Butanol dapat dalam memisahkan Eugenol dengan β -Caryophyllene pada minyak atsiri cengkeh ditinjau dari selektivitasnya terhadap Eugenol dan β -Caryophyllene.

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

DAFTAR PUSTAKA

- Abrams, D. S., Prausnitz J. M. (1975). Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partially or Completely Miscible System. *AIChE J.* 21: 116-128.
- Agusta, A. (2000). Minyak Atsiri Tumbuhan Tropika Indonesia. Bandung : ITB.
- Ardyani, Z. R., Pramudita, N. A. (2012). Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Ternern Eugenol + Isopropanol + Air pada rentang Temperatur 303-323 K. Surabaya : *Tugas Akhir Jurusan Teknik Kimia.*
- Calvo, L. M., Yam-Puc, J. A., Dzib, G., Pena-Rodriguez, L. M. (2009). Effect of Postharvest Drying on the Composition of Mexican Oregano Essential Oil. *J. Herbs Spices Med Plants*, 15, 281-287.
- Cháfer, A., Muñoz, R., Burguet, M. C., Berna, A. (2004). The influence of the temperature on the liquid liquid equilibria of the mixture limonene + ethanol + H₂O. *Fluid Phase Equilibria*, 224, 251-256.
- Cháfer, A., Torre, J., Muñoz, R., Burguet, M.C. (2005). Liquid liquid equilibria of the mixture linalool + ethanol + water at different temperatures. *Fluid Phase Equilibria*, 238, 72-76.
- Chafer, A., Torre, J., Lladosa, E., Monton, J.B. (2013). Liquid-liquid equilibria of 4-methyl-2-pentanone + 1-propanol or 2-propanol + water ternary systems: Measurements and correlation at different temperatures. *Fluid Phase Equilibria*, 361: 23-29.

- Chen, J. T., Lin, Y. M., (2007). Liquid-Liquid Equilibria of Water + 1-butanol + Methyl Methacrylate or Butyl Methacrylate or Isobutyl Methacrylate at 288,15 K and 318,15 K, *Fluid Phase Equilibrium*, 259, 189-194.
- Gertsch, J, Leonti, M., Raduner, S., Racz, I., Chen, J. Z., Xie, X. Q., Altmann, K. H., Karsak, M., Zimmer, A. (2008). β -Caryophyllene is a Dietary Cannabinoid. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 105, 9099-9104.
- Ghelardini, C, Galeotti, N., Mannelli, D. C., Mazzanti, G., Bartolini, A. (2001) Local Anaesthetic Activity of Beta-Caryophyllene. *Farmaco.* 56, 387-389.
- Heath, H. B. (1978). *Flavor Technology – Profile, Products, Application*. London : Bush Boake Allen, Ltd.
- Jamshidi, R., Afzali, Z., Afzali, D. (2009). Chemical Composition of Hydrodistillation Essential Oil of Rosemary in Different Origins in Iran and Comparison with Other Countries. *Am. Eurasian. J. Agric. Sci.* 5, 78 – 81.
- Ketaren, S. (1985). *Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak Pangan*. Jakarta : UI Press.
- Kim, Y. K., Ok, D. S., Park, D.W. (2008). Liquid-liquid Equilibrium for the Quaternary System Water + Tetrahydrofuran + Toluene + 1-Butanol Mixture at 25° C and Atmospheric Pressure. *J. Chem. Eng. Data.* 53, 36-40.
- Kubo, I, Chaudhuri, S. K., Kubo, Y., Sanchez, Y., Ogura, T., Saito, T., Ishikawa, H., Haraguchi, H. (1996). H.

Cytotoxic and Antioxidative Sesquiterpenoids from *Heterotheca Inuloides*. *Planta Med.*, 62, 427-430.

Kuswandi, K., Kurnia, A., dan Widiadhana, A. (2009). Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Eugenol + β -caryophyllene + Ethanol + Air pada rentang Temperatur 303-323 K. *Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia, Bandung, 19-20 Oktober 2009*.

Kuswandi, K., Naryono E. (2011). Liquid-Liquid Equilibria for the Ternary System Eugenol + Ethanol + Water at Temperatures 303.15, 313.15, and 323.15 K. *I. RE. CH. E. 3*, 663-667.

Lawless, J. (1995). *The Illustrated Encyclopaedia of Essential Oils*. Northampton : Barnes & Noble Inc.

Li, H., Tamura, K. (2008). Ternary Liquid-Liquid Equilibria for (Water + Terpene + 1-Propanol Or 1-Butanol) Systems at The Temperature 298.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 263, 223-230.

Lutony, T. L. & Rahmayati, Y. (2000). *Produksi Dan Perdagangan Minyak Atsiri*. Jakarta : Penebar Swadaya.

Mahardhikawati, C., Pratiwi, A. D., (2015). Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Ternern β -Caryophyllene + 1-Propanol + Air pada Temperatur 303.15, 313.15, dan 323.15 K. *Surabaya : Tugas Akhir Jurusan Teknik Kimia*

Martin, S., Padilla, E., Icete, M. A., Galvez, J., Jimenez, J., Zarznelo, Z. (1993). Anti Inflammatory Activity of The Essential Oil of *Bupleurum Fruiticescens*. *Planta Med.* 59, 533-536.

- Mulyadi, A. (2000). Mengenal Pasar Minyak Atsiri Indonesia. Konferensi Nasional Minyak Atsiri.
- Nagar, K. (2000). *Essential Oils Handbook*. India : National Institute of Industrial Research.
- Nurdjannah, N., Bermawie, N. (2001). *Handbook of Herbs and Spices : Clove (Edited by K. V. Peter)*. Cambridge : Woodbridge Publishing Ltd.
- Poling, B. E., Reid, R. C., Prausnitz, J. M., O'Connell, J. P. (2001). *The Properties of Gases and Liquids*, 5th ed. , New York : McGraw-Hill
- Pranata, H., Chandra, J. N., (2016). Keseimbangan Cair-Cair Sistem Terner β -Caryophyllene + 1-Butanol + H₂O dan Eugenol + 1-Butanol + H₂O pada Temperatur 303.15 dan 323.15 K. Surabaya : Tugas Akhir Jurusan Teknik Kimia
- Prashar, A., Locke, I. C., Evans, C. S. (2004). Cytotoxicity of Lavender Oil and Its Major Components to Human Skin Cells. *Cell Prolif.* 37, 221-229.
- Renon, H., Prausnitz, J. M. (1968) Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. *AIChE J.*, 14, 135-144.
- Singh, G., Marimuthu, P., Heluani, C. S., Catalan, C. (2006) Antioxidant and Biocidal Activities of Carum Nigrum (Seed) Essential Oil, Oleoresin, and Their Selected Components. *J. Agric. Food. Chem.* 54, 174-181.

- Sørensen, J. M., Arlt, W. (1980). Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection: Ternary Systems. Frankfurt : Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen (DECHEMA).
- Tambe, Y., Tsujiuchi, H., Honda, G., Ikeshiro, Y., Tanaka, S. (1996). Gastric Cytoprotection of the Non-Steroidal Anti-Inflammatory Sesquiterpene, β -Caryophyllene. *Planta Med.* 62, 469-470.
- Veronika, S., Sholeh, M. (2014). Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Terner Eugenol + 1-Propanol + Air pada Rentang Temperatur 303.15, 313,15, 323,15 K. Surabaya : *Tugas Akhir Jurusan Teknik Kimia*.
- Wenqiang, G., Shufen, L., Ruixiang, Y., Shaokun, T., Can, Q. (2007). Comparison of Essential Oils of Clove Buds Extracted with Supercritical Carbon Dioxide and Other Three Traditional Extraction Methods. *Food Chem.* 4, 1558-1564.
- Wibawa, G. (2012). *Aplikasi Termodinamika untuk Proses Industri Kimia*. Surabaya : ITS Press.
- Winkelman, J. G. M., Kraai, G. N., Heeres, H. J. (2009). Binary, ternary and quaternary liquid-liquid equilibria in 1-butanol, oleic acid, water and n-heptane mixtures. *Fluid Phase Equilibria*. 284, 71-79

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

DAFTAR NOTASI

a_{ij}	= Parameter aktivitas campuran biner (K)
f_i	= Fugasitas komponen murni i
G, g	= Energi Gibbs molar
G^E	= Energi Gibbs <i>excess</i>
j	= Parameter Persamaan UNIQUAC
K	= Konstanta kesetimbangan
l	= Parameter Persamaan UNIQUAC
n	= Jumlah mol
P	= Tekanan absolut (kPa)
P_i^{sat}	= Tekanan uap jenuh komponen I (kPa)
q	= Luas permukaan molekular pada persamaan UNIQUAC
R	= Konstanta gas ideal ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
r	= Volume molekular pada persamaan
UNIQUAC	
T	= Temperatur (K)
V_i	= Volum molar komponen I (cm^3/mol)
x_i	= Fraksi mol komponen fase liquida pada kesetimbangan
z	= Fraksi mol <i>overall</i> komponen
RMSD	= <i>Root Mean Square Deviation</i>

Huruf Greek

α	= <i>Non-Randomness Factor</i> , Parameter untuk persamaan NRTL
β	= Split Fraction
γ	= Koefisien aktivitas
θ	= <i>Area fraction</i>
ϕ	= Fraksi segmen (<i>volume fraction</i>)
ϕ	= Koefisien fugasitas
Σ	= Notasi Penjumlahan
τ	= Konstanta empiris untuk persamaan NRTL dan UNIQUAC

Superscript

C	= <i>Combinatorial</i>
E	= Ekses
L	= Liquida
S	= <i>Saturated</i>
V	= Fase uap
R	= Residual
0	= Keadaan standar
-	= Properti parsial
^	= Properti dalam larutan
a	= Fase Organik
b	= Fase Aqueous

Subscript

i, j, k, l	= Komponen dalam campuran
e	= Kondisi kesetimbangan
m	= Pencampuran (<i>mixing</i>)

APENDIKS

1. Perhitungan Mol Masing-masing Komponen Dalam Sampel

Diambil contoh perhitungan sampel Eugenol + β -Caryophyllene + 1-Butanol + H_2O pada suhu 323,15 K.

Diketahui :

- Densitas Eugenol : 1,06 g/ml
- Densitas β -Caryophyllene : 0,8949 g/ml
- Densitas 1-Butanol : 0,8025 g/ml
- Densitas H_2O : 0,99568 g/ml
- BM Eugenol : 164,2 g/mol
- BM β -Caryophyllene : 204,36 g/mol
- BM 1-Butanol : 74,12 g/mol
- BM H_2O : 18 g/mol
- Massa Eugenol : 15,3489 g
- Massa β -Caryophyllene : 4,5847 g
- Massa 1-Butanol : 9,6132 g
- Massa H_2O : 9,3383 g

Perhitungan mol komponen :

$$\begin{aligned}\text{Mol Eugenol } (n_1) &= \frac{\text{massa Eugenol}}{\text{BM Eugenol}} \\ &= \frac{15,3489}{164,2} \\ &= 0,0935 \text{ mol}\end{aligned}$$

Dengan cara yang sama diperoleh mol β -Caryophyllene (n_2), 1-Butanol (n_3), dan H_2O (n_4), yaitu :

$$n_2 = 0,0224 \text{ mol}$$

$$n_3 = 0,1297 \text{ mol}$$

$$n_4 = 0,5188 \text{ mol}$$

Menghitung fraksi mol overall (z_i) untuk masing-masing komponen dalam sampel :

$$\begin{aligned}\text{Mol total } (n_{\text{total}}) &= n_1 + n_2 + n_3 + n_4 \\ &= 0,0935 + 0,0224 + 0,1297 + 0,5188 \\ &= 0,7644 \text{ mol}\end{aligned}$$

$$z_{\text{Eugenol}} (z_1) = \frac{n_1}{n_{\text{total}}} = \frac{0,0935 \text{ mol}}{0,7644 \text{ mol}} = 0,1223$$

Dengan cara yang sama diperoleh z untuk masing-masing komponen dalam setiap sampel yang kemudian akan digunakan untuk menghitung kesetimbangan dengan model NRTL dan UNIQUAC.

2. Hasil Analisa Eksperimen dengan Menggunakan *Gas Chromatography* (GC)

Sampel-sampel dari percobaan yang telah dilakukan selanjutnya dianalisa dengan menggunakan *Gas Chromatography* (GC) agar komposisi tiap-tiap komponen dapat diketahui. Berikut ini merupakan prosedur yang digunakan untuk memperoleh komposisi tiap sampel menggunakan *Gas Chromatography* (GC) :

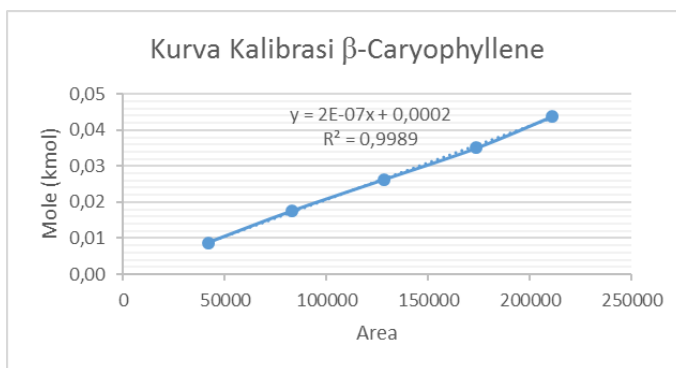
a. Perhitungan Kurva Kalibrasi

Kurva kalibrasi menggunakan metode kalibrasi *single* fraksi mol, sebagai contoh digunakan perhitungan kalibrasi *single* β -Caryophyllene sebagai berikut :

- Menginjeksikan β -Caryophyllene ke dalam *Gas Chromatography* sebanyak 0,2-1 μL dengan *increment* 0,2 μL .
- Dari hasil analisa *Gas Chromatography* didapatkan area dan *retention time*
- Membuat kurva kalibrasi untuk mendapatkan persamaan regresi untuk kalibrasi *single* β -Caryophyllene dengan memplot fraksi area terhadap fraksi mol dari data berikut :

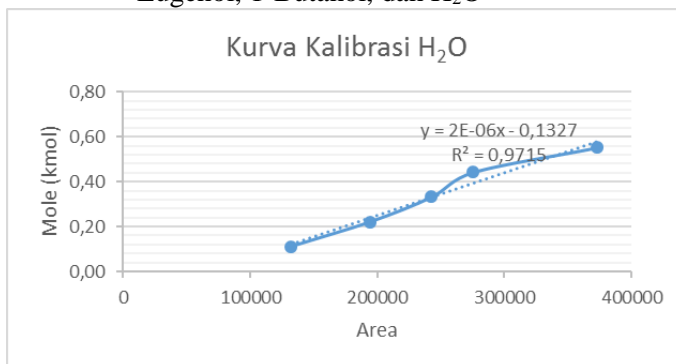
Tabel A.1 Volume *Inject* dan Area β -Caryophyllene

Volume <i>Inject</i> (μL)	Massa ($\text{kg} \times 10^7$) ($V \times \rho$)	Mol (kmol) (massa/BM)	Area
0,2	1,7898	0,00876	41964,8
0,4	3,5796	0,01752	82790,8
0,6	5,3694	0,02627	128197
0,8	7,1592	0,03503	173584
1	8,949	0,04379	210773

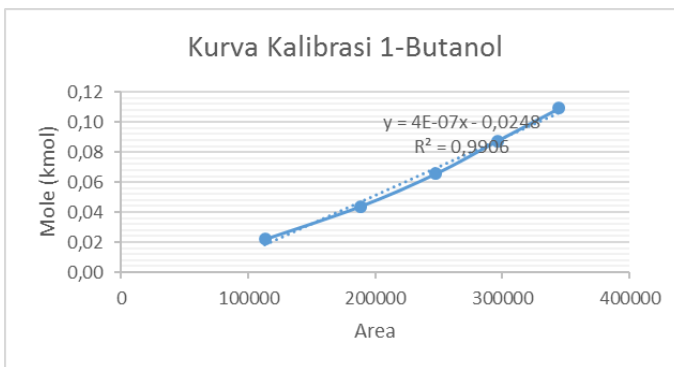


Gambar A.1 Kurva Kalibrasi *Single* β -Caryophyllene

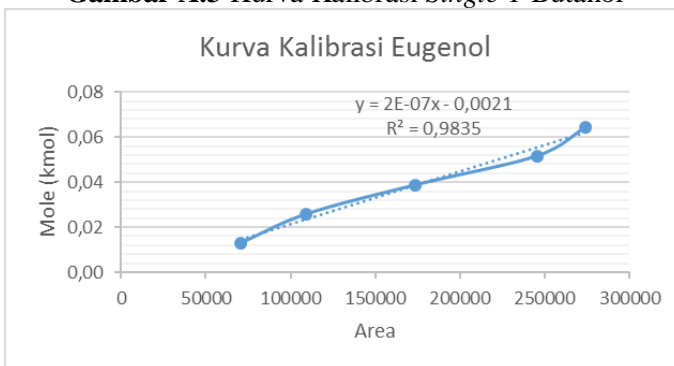
- Melakukan cara yang sama untuk kalibrasi *single* Eugenol, 1-Butanol, dan H_2O



Gambar A.2 Kurva Kalibrasi *Single* H_2O



Gambar A.3 Kurva Kalibrasi *Single* 1-Butanol



Gambar A.4 Kurva Kalibrasi *Single* Eugenol

b. Perhitungan Komposisi Eksperimen

- Menginjeksikan sampel fase organik ke dalam *Gas Chromatography* sebanyak 1 μL
- Dari hasil analisa *Gas Chromatography* didapatkan area masing-masing komponen
- Mensubstitusi fraksi area masing-masing komponen ke persamaan regresi hasil dari kalibrasi untuk mendapatkan fraksi mol masing-masing komponen

Tabel A.2 Hasil Perhitungan Komposisi Sampel 3 Fase Organik Eugenol + β -Caryophyllene + 1-Butanol + H₂O pada Temperatur 323,15 K

Komponen	Area	Mol (kmol)	Fraksi Mol
Eugenol	132210,4	0,0244	0,3070
β -Caryophyllene	36269,7	0,0075	0,0936
1-Butanol	117340,4	0,0269	0,3384
H ₂ O	24820,8	0,0208	0,2609
Total		0,0796	1

3. Menghitung Parameter NRTL

Untuk mencari parameter NRTL kita tentukan terlebih dahulu nilai $\alpha = 0.2 - 0.47$ sesuai komponen campuran. Setelah itu diambil nilai awal harga parameter yang akan ditrial, antara lain a_{ij} dan a_{ji} yang akan digunakan menghitung τ_{ij} dan τ_{ji} dengan persamaan sebagai berikut :

$$\tau_{ij} = \frac{a_{ij}}{RT} \quad (A.1)$$

$$\tau_{ji} = \frac{a_{ji}}{RT} \quad (A.2)$$

Setelah didapatkan τ_{ij} dan τ_{ji} , maka langkah selanjutnya adalah menghitung G_{ij} dan G_{ji} :

$$G_{ij} = \exp(-\alpha\tau_{ij}) \quad (A.3)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha\tau_{ji}) \quad (A.4)$$

Dimana:

$$\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0$$

$$G_{ii} = G_{jj} = 1$$

Kemudian parameter-parameter tersebut digunakan untuk menghitung $\ln \gamma_i$:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^n G_{ki} x_k} + \sum_j^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k^n G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_l^n x_l \tau_{lj} G_{lj}}{\sum_k^n G_{kj} x_k} \right) \quad (A.5)$$

Kemudian menghitung nilai *objective function* (F1):

$$F(\gamma_i^a, \gamma_i^b, x_i^a, x_i^b) = \left| \frac{\gamma_i^a}{\gamma_i^b} - \frac{x_i^b}{x_i^a} \right| \quad (\text{A.6})$$

Selanjutnya adalah meminimalkan nilai F untuk mendapatkan parameter yang sesuai. Setelah itu melakukan trial nilai β . Kemudian menghitung nilai K_i dengan persamaan berikut:

$$K_i = \frac{x_i^a}{x_i^b} = \frac{\gamma_i^b}{\gamma_i^a} \quad (\text{A.7})$$

$$\text{Neraca Massa Total} : F_i = L^a + L^b$$

$$\text{Neraca Massa Komponen} : F_i z_i = L^a x_1^a + L^b x_1^b$$

$$L^b = F_i - L^a$$

$$F_i z_i = L^a x_1^a + (F_i - L^a) x_1^b$$

Dibagi dengan F_i akan menghasilkan persamaan :

$$z_i = \frac{L^a}{F_i} x_i^a + \left(1 - \frac{L^a}{F_i}\right) x_i^b$$

$$\text{Dimana } \beta = \frac{L^a}{F_i} \text{ dan } x_i^b = \frac{x_i^a}{K_i}$$

Sehingga :

$$z_i = \beta x_i^a + (1 - \beta) x_i^b$$

$$z_i = \beta x_i^a + (1 - \beta) \frac{x_i^a}{K_i}$$

$$x_i^a = \frac{z_i K_i}{1 + K_i \beta - \beta} = \frac{z_i K_i}{1 + \beta (K_i - 1)} \quad (\text{A.8})$$

Maka dapat dilakukan perhitungan fraksi mol fase aqueous :

$$x_i^b = \frac{x_i^a}{K_i} \quad (\text{A.9})$$

Nilai β pada persamaan di atas ditrial sehingga untuk mendapat nilai β yang sesuai dilakukan *solver* dengan meminimalkan nilai *objective function* (OF).

4. Menghitung Parameter UNIQUAC

Untuk menghitung parameter UNIQUAC, yang akan dicari adalah u_{ij} dan u_{ji} dimana data ini kemudian digunakan untuk menghitung τ_{ij} dan τ_{ji} dengan persamaan sebagai berikut:

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{u_{ij}}{RT}\right) \quad (\text{A.10})$$

$$\tau_{ji} = \exp\left(-\frac{u_{ji}}{RT}\right) \quad (\text{A.11})$$

Kemudian dihitung nilai l_i , r_i , dan q_i dimana r_i adalah parameter volume komponen i dan q_i adalah parameter luasan komponen i .

$$l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (\text{A.12})$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (\text{A.13})$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (\text{A.14})$$

Setelah didapatkan harga-harga parameter diatas, langkah selanjutnya adalah menghitung nilai γ_i dengan persamaan:

$$\ln \gamma_i^c = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^R \quad (\text{A.15})$$

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (\text{A.16})$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (\text{A.17})$$

Dimana nilai $z=10$

Kemudian menghitung nilai *objective function* (F1):

$$F(\gamma_i^a, \gamma_i^b, x_i^a, x_i^b) = \left| \frac{\gamma_i^a}{\gamma_i^b} - \frac{x_i^b}{x_i^a} \right| \quad (\text{A.18})$$

Selanjutnya adalah meminimalkan nilai F untuk mendapatkan parameter yang sesuai. Setelah itu melakukan trial nilai β . Kemudian menghitung nilai K_i dengan persamaan berikut :

$$K_i = \frac{x_i^a}{x_i^b} = \frac{\gamma_i^b}{\gamma_i^a} \quad (\text{A.19})$$

Neraca Massa Total : $F_i = L^a + L^b$

Neraca Massa Komponen : $F_i z_i = L^a x_i^a + L^b x_i^b$

$$L^b = F_i - L^a$$

$$F_i z_i = L^a x_i^a + (F_i - L^a) x_i^b$$

Dibagi dengan F_i akan menghasilkan persamaan :

$$z_i = \frac{L^a}{F_i} x_i^a + \left(1 - \frac{L^a}{F_i}\right) x_i^b$$

Dimana $\beta = \frac{L^a}{F_i}$ dan $x_i^b = \frac{x_i^a}{K_i}$

Sehingga :

$$z_i = \beta x_i^a + (1-\beta)x_i^b$$

$$z_i = \beta x_i^a + (1-\beta) \frac{x_i^a}{K_i}$$

$$x_i^a = \frac{z_i K_i}{1 + K_i \beta - \beta} = \frac{z_i K_i}{1 + \beta (K_i - 1)} \quad (A.20)$$

Maka dapat dilakukan perhitungan fraksi mol fase aqueous :

$$x_i^b = \frac{x_i^a}{K_i} \quad (A.21)$$

Nilai β pada persamaan di atas ditrial sehingga untuk mendapat nilai β yang sesuai dilakukan *solver* dengan meminimalkan nilai *objective function* (OF).

5. Perhitungan Deviasi Hasil Percobaan dengan Hasil Perhitungan

Setelah mendapatkan komposisi kesetimbangan masing-masing komponen, langkah selanjutnya yaitu mengevaluasi hasil *fitting* parameter dengan menggunakan perhitungan deviasi, dalam hal ini adalah *root mean square deviations* (RMSD).

Persamaannya sebagai berikut :

$$OF = \sum_k^n \sum_j \sum_i \left(x_{ijk}^{\text{exp}} - x_{ijk}^{\text{cal}} \right)^2 \quad (A.22)$$

Dimana k dan n adalah jumlah *tie line*; i adalah jumlah komponen dan j adalah jumlah fase. Setelah itu menghitung nilai RMSD dengan persamaan,

$$\%RMSD = 100\% \times \sqrt{\frac{\sum_k^n \sum_j \sum_i \left(x_{ijk}^{\text{exp}} - x_{ijk}^{\text{cal}} \right)^2}{8n}} \quad (A.23)$$

6. Contoh Perhitungan

a. Perhitungan Menggunakan Persamaan NRTL

Berikut adalah contoh perhitungan prediksi kesetimbangan dengan model NRTL untuk sampel Eugenol + β -Caryophyllene + 1-Butanol + H₂O pada suhu 303,15 K. Diketahui dari data eksperimen :

Fase Organik				Fase Aqueous			
x_1^a	x_2^a	x_3^a	x_4^a	x_1^b	x_2^b	x_3^b	x_4^b
0,6343	0,1132	0,0331	0,2194	0,0002	0,0003	0,0011	0,9986
0,6120	0,1095	0,0339	0,2446	0,0003	0,0003	0,0012	0,9985
0,5576	0,1004	0,0930	0,2490	0,0003	0,0004	0,0013	0,9983
0,4759	0,1012	0,1538	0,2691	0,0005	0,0005	0,0019	0,9970
0,4707	0,0793	0,1772	0,2728	0,0012	0,0005	0,0019	0,9963
0,4050	0,0774	0,2400	0,2775	0,0015	0,0006	0,0022	0,9957
0,3812	0,0778	0,2688	0,2722	0,0029	0,0006	0,0028	0,9936
0,2669	0,0553	0,3599	0,3179	0,0027	0,0007	0,0044	0,9922

Ditetapkan harga $\alpha = 0,2$ dan $T = 303,15$ K.

Langkah pertama yaitu trial harga a_{ij} dan a_{ji} sehingga didapatkan nilai τ_{ij} dan τ_{ji} dengan persamaan (1) dan (2) sehingga diperoleh :

Komponen	τ_{ij}	τ_{ji}
1-2	-2,3499	-1,7382
1-3	-1,5586	-1,1387
1-4	6,9540	-0,3729
2-3	-0,7383	-0,7088
2-4	4,3562	3,0052
3-4	4,6558	-0,8574

Langkah selanjutnya adalah menghitung G_{ij} dan G_{ji} dengan persamaan (3) dan (4) sehingga diperoleh :

Komponen	G_{ij}	G_{ji}
1-2	1,4157	1,6000
1-3	1,2558	1,3658
1-4	1,0774	0,2489
2-3	1,1523	1,1591
2-4	0,5482	0,4184
3-4	1,1871	0,3941

Setelah didapatkan harga parameter di atas, kemudian menghitung $\ln \gamma_i$ dengan menggunakan persamaan (5) sehingga diperoleh :

Fase Organik				Fase Aqueous			
$\ln \gamma_1^a$	$\ln \gamma_2^a$	$\ln \gamma_3^a$	$\ln \gamma_4^a$	$\ln \gamma_1^b$	$\ln \gamma_2^b$	$\ln \gamma_3^b$	$\ln \gamma_4^b$
-0,2232	-2,6616	-2,0726	1,4316	6,4441	7,5349	3,5907	0,00005
-0,2255	-2,5529	-2,0768	1,4069	6,4352	7,5278	3,5848	0,00006
-0,3107	-2,1226	-1,7564	1,3617	6,4230	7,5203	3,5792	0,00007
-0,4847	-1,5029	-1,3853	1,3192	6,3623	7,4804	3,5478	0,00017
-0,4567	-1,5347	-1,3638	1,2774	6,3240	7,4265	3,5063	0,00031
-0,6554	-1,0821	-1,0534	1,2452	6,2870	7,3889	3,4779	0,00044
-0,7543	-0,9378	-0,9338	1,2382	6,1728	7,2602	3,3803	0,00102
-1,1095	-0,2747	-0,5766	1,1394	6,0870	7,2348	3,3622	0,00135

Selanjutnya meminimalkan nilai F1 dengan persamaan (6) sehingga didapatkan parameter interaksi a_{ij} dan a_{ji} yang sesuai yaitu :

Komponen	a_{ij}	a_{ji}
1-2	-526,927	-712,385
1-3	-345,211	-472,479
1-4	-113,047	2108,091
2-3	-214,870	-223,828
2-4	911,026	1320,586
3-4	-259,911	1411,414

Kemudian menghitung K_i pada titik ke-1 sebagai contoh :

$$K_i = \frac{\gamma_i^b}{\gamma_i^a}$$

$$K_1 = 786,2084$$

Dengan cara yang sama didapatkan:

$$K_2 = 26808,3885$$

$$K_3 = 288,1062$$

$$K_4 = 0,2389$$

Dari data awal diketahui:

$$z_1 = 0,1084$$

$$z_2 = 0,01765$$

$$z_3 = 0,06764$$

$$z_4 = 0,8063$$

Kemudian melakukan trial nilai β dan menghitung komposisi kesetimbangan dengan perhitungan pada persamaan (7), (8) dan (9). Setelah dilakukan solver untuk mendapatkan nilai minimal OF dengan mengganti β dan didapatkan komposisi kesetimbangan titik ke-1 yaitu :

Fase Organik				Fase Aqueous			
$x_1^{a \text{ calc}}$	$x_2^{a \text{ calc}}$	$x_3^{a \text{ calc}}$	$x_4^{a \text{ calc}}$	$x_1^{b \text{ calc}}$	$x_2^{b \text{ calc}}$	$x_3^{b \text{ calc}}$	$x_4^{b \text{ calc}}$
0,6387	0,1046	0,0357	0,2210	0,0008	0,0000	0,0001	0,9991

b. Perhitungan Deviasi Hasil Percobaan dengan Hasil Perhitungan NRTL

Untuk menghitung nilai *objective function* (OF) dengan memasukkan data eksperimen :

Fase Organik				Fase Aqueous			
$x_1^{a \text{ exp}}$	$x_2^{a \text{ exp}}$	$x_3^{a \text{ exp}}$	$x_4^{a \text{ exp}}$	$x_1^{b \text{ exp}}$	$x_2^{b \text{ exp}}$	$x_3^{b \text{ exp}}$	$x_4^{b \text{ exp}}$
0,6343	0,1132	0,0331	0,2194	0,0002	0,0003	0,0011	0,9986

dan data hasil perhitungan :

Fase Organik				Fase Aqueous			
$x_1^{a \text{ calc}}$	$x_2^{a \text{ calc}}$	$x_3^{a \text{ calc}}$	$x_4^{a \text{ calc}}$	$x_1^{b \text{ calc}}$	$x_2^{b \text{ calc}}$	$x_3^{b \text{ calc}}$	$x_4^{b \text{ calc}}$
0,6387	0,1046	0,0357	0,2210	0,0008	0,0000	0,0001	0,9991

Menggunakan persamaan :

$$OF = \sum_k^n \sum_j \sum_i (x_{ijk}^{\text{exp}} - x_{ijk}^{\text{cal}})^2$$

Setelah mendapatkan parameter, langkah selanjutnya yaitu menghitung RMSD dengan menggunakan persamaan :

$$\%RMSD = 100\% \times \sqrt{\frac{\sum_k^n \sum_j \sum_i (x_{ijk}^{\text{exp}} - x_{ijk}^{\text{cal}})^2}{8n}}$$

Perhitungan OF dan RMSD dilakukan pada seluruh titik sehingga didapatkan harga RMSD sebesar 1,27%.

c. Perhitungan Menggunakan Persamaan UNIQUAC

Berikut adalah coontoh perhitungan prediksi kesetimbangan dengan model UNIQUAC untuk sampel Eugenol + β -Caryophyllene + 1-Butanol + H_2O pada suhu 303,15 K. Diketahui dari data eksperimen :

Fase Organik				Fase Aqueous			
x_1^a	x_2^a	x_3^a	x_4^a	x_1^b	x_2^b	x_3^b	x_4^b
0,6343	0,1132	0,0331	0,2194	0,0002	0,0003	0,0011	0,9986
0,6120	0,1095	0,0339	0,2446	0,0003	0,0003	0,0012	0,9985
0,5576	0,1004	0,0930	0,2490	0,0003	0,0004	0,0013	0,9983
0,4759	0,1012	0,1538	0,2691	0,0005	0,0005	0,0019	0,9970
0,4707	0,0793	0,1772	0,2728	0,0012	0,0005	0,0019	0,9963
0,4050	0,0774	0,2400	0,2775	0,0015	0,0006	0,0022	0,9957
0,3812	0,0778	0,2688	0,2722	0,0029	0,0006	0,0028	0,9936
0,2669	0,0553	0,3599	0,3179	0,0027	0,0007	0,0044	0,9922

Ditetapkan harga $R = 1,987 \text{ J/mol.K}$ dan $T = 303,15 \text{ K}$.

Langkah pertama yaitu trial harga u_{ij} dan u_{ji} sehingga didapatkan nilai τ_{ij} dan τ_{ji} dengan persamaan (10) dan (11) sehingga diperoleh :

Komponen	τ_{ij}	τ_{ji}
1-2	0,4740	1,3003
1-3	0,5746	0,0050
1-4	0,3268	0,6993
2-3	1,4258	0,3081
2-4	0,4772	0,5055
3-4	1,0745	0,5184

Diketahui data parameter luasan dan volume :

Komponen	r	q
Eugenol	6,3843	4,924
β -Caryophyllene	9,1945	7,364
1-Butanol	3,9243	3,668
H ₂ O	0,92	1,4

Kemudian dihitung nilai l_i , ϕ_i , dan θ_i menggunakan persamaan (12), (13), dan (14).

$$\begin{aligned}
 l_1 &= 1,9172 \\
 l_2 &= 0,958 \\
 l_3 &= -1,6428 \\
 l_4 &= -2,32
 \end{aligned}$$

Fase Organik				Fase Aqueous			
ϕ_1^a	ϕ_2^a	ϕ_3^a	ϕ_4^a	ϕ_1^b	ϕ_2^b	ϕ_3^b	ϕ_4^b
0,7469	0,1919	0,0240	0,0372	0,0014	0,0030	0,0048	0,9907
0,7411	0,1910	0,0252	0,0427	0,0019	0,0035	0,0050	0,9897
0,7012	0,1818	0,0719	0,0451	0,0021	0,0036	0,0056	0,9887
0,6304	0,1931	0,1252	0,0514	0,0036	0,0050	0,0081	0,9833
0,6420	0,1558	0,1486	0,0536	0,0081	0,0054	0,0081	0,9785
0,5753	0,1584	0,2095	0,0568	0,0105	0,0056	0,0091	0,9748
0,5464	0,1606	0,2368	0,0562	0,0197	0,0062	0,0116	0,9625
0,4351	0,1297	0,3605	0,0747	0,0179	0,0070	0,0179	0,9572

Fase Organik				Fase Aqueous			
θ_1^a	θ_2^a	θ_3^a	θ_4^a	θ_1^b	θ_2^b	θ_3^b	θ_4^b
0,7122	0,1900	0,0277	0,0700	0,0007	0,0016	0,0030	0,9947
0,7030	0,1881	0,0290	0,0799	0,0009	0,0018	0,0031	0,9942
0,6577	0,1770	0,0817	0,0835	0,0011	0,0019	0,0034	0,9936
0,5816	0,1850	0,1400	0,0935	0,0019	0,0026	0,0050	0,9905
0,5891	0,1485	0,1653	0,0971	0,0041	0,0029	0,0050	0,9880
0,5203	0,1487	0,2296	0,1014	0,0054	0,0030	0,0057	0,9860
0,4918	0,1501	0,2583	0,0999	0,0101	0,0033	0,0073	0,9793
0,3770	0,1167	0,3786	0,1277	0,0093	0,0037	0,0112	0,9758

Langkah selanjutnya adalah menghitung $\ln \gamma_i$ untuk fase atas dan bawah dengan menggunakan persamaan (18) didapatkan:

Fase Organik				Fase Aqueous			
$\ln \gamma_1^a$	$\ln \gamma_2^a$	$\ln \gamma_3^a$	$\ln \gamma_4^a$	$\ln \gamma_1^b$	$\ln \gamma_2^b$	$\ln \gamma_3^b$	$\ln \gamma_4^b$
-1,2803	5,7029	1,2088	1,9720	6,4093	11,3884	4,8686	-0,0037
-1,2776	5,6595	1,1937	1,9277	6,3984	11,3753	4,8609	-0,0036
-0,8556	5,8047	0,9478	1,7150	6,3947	11,3681	4,8542	-0,0041
-0,4475	5,6975	0,5108	1,4587	6,3603	11,3168	4,8150	-0,0057
-0,0788	6,1744	0,6663	1,3842	6,3068	11,2640	4,7915	-0,0038
0,4699	6,2357	0,2953	1,1547	6,2781	11,2306	4,7711	-0,0038
0,7175	6,2686	0,1334	1,0675	6,1734	11,1168	4,7080	-0,0021
2,2119	6,9095	-0,1978	0,6574	6,1864	11,0951	4,6627	-0,0083

Selanjutnya meminimalkan nilai F1 dengan persamaan (19) sehingga didapatkan parameter interaksi u_{ij} dan u_{ji} yang sesuai yaitu :

Komponen	u_{ij}	u_{ji}
1-2	226,294	-79,599
1-3	167,956	1606,03
1-4	339	108,413
2-3	-107,55	356,94
2-4	224,293	206,822
3-4	-21,778	199,192

Kemudian menghitung K_i pada titik ke-1 sebagai contoh :

$$K_i = \frac{\gamma_i^b}{\gamma_i^a}$$

$$K_1 = 2185,412$$

Dengan cara yang sama didapatkan:

$$K_2 = 294,5809$$

$$K_3 = 38,8527$$

$$K_4 = 0,138657$$

Dari data awal diketahui:

$$z_1 = 0,1084$$

$$z_2 = 0,01765$$

$$z_3 = 0,06764$$

$$z_4 = 0,8063$$

Kemudian melakukan trial nilai β dan menghitung komposisi kesetimbangan dengan perhitungan pada persamaan (20), (21) dan (22). Setelah dilakukan solver untuk mendapatkan nilai minimal OF dengan mengganti β dan didapatkan komposisi kesetimbangan titik ke-1 yaitu :

Fase Organik				Fase Aqueous			
$x_1^{a \text{ calc}}$	$x_2^{a \text{ calc}}$	$x_3^{a \text{ calc}}$	$x_4^{a \text{ calc}}$	$x_1^{b \text{ calc}}$	$x_2^{b \text{ calc}}$	$x_3^{b \text{ calc}}$	$x_4^{b \text{ calc}}$
0,6250	0,1003	0,0325	0,2422	0,0003	0,0003	0,0008	0,9985

d. Perhitungan Deviasi Hasil Percobaan dengan Hasil Perhitungan UNIQUAC

Untuk menghitung nilai *objective function* (OF) dengan memasukkan data eksperimen :

Fase Organik				Fase Aqueous			
$x_1^{a \text{ exp}}$	$x_2^{a \text{ exp}}$	$x_3^{a \text{ exp}}$	$x_4^{a \text{ exp}}$	$x_1^{b \text{ exp}}$	$x_2^{b \text{ exp}}$	$x_3^{b \text{ exp}}$	$x_4^{b \text{ exp}}$
0,6343	0,1132	0,0331	0,2194	0,0002	0,0003	0,0011	0,9986

dan data hasil perhitungan :

Fase Organik				Fase Aqueous			
$x_1^{a \text{ calc}}$	$x_2^{a \text{ calc}}$	$x_3^{a \text{ calc}}$	$x_4^{a \text{ calc}}$	$x_1^{b \text{ calc}}$	$x_2^{b \text{ calc}}$	$x_3^{b \text{ calc}}$	$x_4^{b \text{ calc}}$
0,6250	0,1003	0,0325	0,2422	0,0003	0,0003	0,0008	0,9985

Menggunakan persamaan :

$$OF = \sum_k^n \sum_j \sum_i (x_{ijk}^{\text{exp}} - x_{ijk}^{\text{cal}})^2$$

Setelah mendapatkan parameter, langkah selanjutnya yaitu menghitung RMSD dengan menggunakan persamaan :

$$\%RMSD = 100\% \times \sqrt{\frac{\sum_k^n \sum_j \sum_i (x_{ijk}^{\text{exp}} - x_{ijk}^{\text{cal}})^2}{8n}}$$

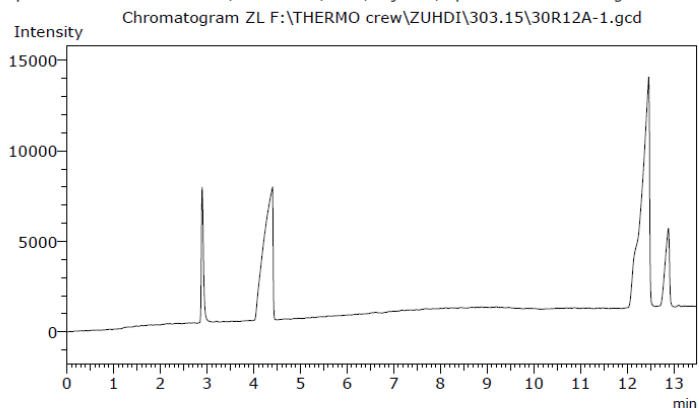
Perhitungan OF dan RMSD dilakukan pada seluruh titik sehingga didapatkan harga RMSD sebesar 0,64%.

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

Gambar B.1 *Chromatogram Hasil Analisa Gas Chromatography* Fase Organik pada Temperatur 303,15 K

Sample Information

Analysis Date & Time : 6/10/2017 11:37:53 PM
 User Name : Admin
 Sample Name : ZL
 Data Name : F:\THERMO crew\ZUHDI\303.15\30R12A-1.gcd
 Method Name : C:\GCsolution\Data\Project1\TCD\Thermo\ZuhdiFix.gcm
 Report Name : C:\GCsolution\Data\Project1\Laporan Hasil Analisis.gcr



Peak Table - Channel 1						
Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Units	Name
1	2.899	24011	7424	0.000		
2	4.402	99595	7337	0.000		
3	12.458	150707	12676	0.000		
4	12.880	27707	4308	0.000		

BIOGRAFI PENULIS



Winindyah Ayu Larasati lahir pada tanggal 16 Januari 1996 di kota Bekasi, Jawa Barat dan merupakan anak pertama dari 3 bersaudara. Penulis menempuh pendidikan dasarnya di SD Taman Harapan Sidoarjo, dan pendidikan menengahnya di SMPN 199 Jakarta Timur, SMAN 81 Jakarta Timur, dan SMAN 5 Surabaya. Dan pada tahun 2013, penulis mulai melanjutkan pendidikan S1 di Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS), Fakultas Teknologi

Industri, Program Studi Teknik Kimia, sampai dengan terselesaikannya buku ini. Penulis menjalani kerja praktek di PT Indocement Tungal Prakarsa, Tbk. Plant Citeureup, Bogor. Dan pada akhir studinya, Laboratorium Termodinamika Teknik Kimia dipilih untuk pengerjaan tugas akhir. Penulis menyelesaikan tugas Pra-Desain Pabrik Minyak Atsiri dari Bunga Cengkih dan skripsi yang berjudul “ Keseimbangan Cair-Cair Sistem Quaterner Eugenol + β -Caryophyllene + 1-Butanol + H_2O pada Temperatur 303,15 dan 323,15 K” dibawah bimbingan Prof. Dr. Ir. Kuswandi, DEA dan Rizky Tetrisyanda, S.T., M.T.. Apabila ada kritik dan saran yang membangun tentang penelitian ini, maka pembaca dapat menghubungi penulis via email : winindyahlaras@gmail.com

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

BIOGRAFI PENULIS



Hamzah Furqoni Zuhdi lahir pada tanggal 21 Juli 1995 di DKI Jakarta, merupakan anak pertama dari 4 bersaudara. Penulis menempuh pendidikan dasarnya di Sekolah Alam Indonesia, dan pendidikan menengahnya di MTsN Al-Azhar Asy-Syarief, SMAN 38 Jakarta. Pada tahun 2013, penulis mulai melanjutkan pendidikan S1 di Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS), Fakultas Teknologi Industri, Program Studi Teknik Kimia, sampai dengan terselesaikannya buku ini. Penulis menjalani kerja praktek di PT Pertamina RU iv, Cilacap. Pada akhir studinya, Laboratorium Termodinamika Teknik Kimia dipilih untuk pengerjaan tugas akhir. Penulis menyelesaikan tugas Pra-Desain Pabrik Minyak Atsiri dari Bunga Cengkih dan skripsi yang berjudul “Keseimbangan Cair-Cair Sistem Quaterner Eugenol + β -Caryophyllene + 1-Butanol + H₂O pada Temperatur 303,15 dan 323,15 K” dibawah bimbingan Prof. Dr. Ir. Kuswandi, DEA dan Rizky Tetrisyanda, S.T., M.T.. Apabila ada kritik dan saran yang membangun tentang penelitian ini, maka pembaca dapat menghubungi penulis via email : HamzahZuhdi@gmail.com

(Halaman ini sengaja dikosongkan)